

München 1962

**Die Mischungswärmen des Quecksilbers
mit Metallen aus den Gruppen II b bis Vb
des Periodensystems**

Peter Scheidt



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555206_0067

Die Mischungswärmen des Quecksilbers mit Metallen
aus den Gruppen IIb bis Vb des Periodensystems

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Peter Scheidt

aus

Freiburg / Brsg.

Dezember 1960



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. F.E. Wittig
 2. Berichterstatter: Professor Dr. G.-M. Schwab
- Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 1960

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse, sowie für seine wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso danke ich

Herrn Privatdozenten Dr. F.E. Wittig

für die Überlassung des Themas, seine wertvollen Ratschläge und für die bei der Arbeit erwiesene Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Die Apparatur	7
II. Die Messmethode	10
1. Bestimmung des Wasserwertes	10
2. Bestimmung der Mischungswärmen	12
3. Auswertung der Messungen	15
III. Allgemeines über die Mischungswärmen	20
IV. Die Messergebnisse	23
1. Das System Zink-Quecksilber	23
2. Das System Cadmium-Quecksilber	26
3. Das System Quecksilber-Indium	28
4. Das System Quecksilber-Zinn	31
5. Das System Quecksilber-Thallium	33
6. Das System Quecksilber-Blei	36
7. Das System Quecksilber-Wismut	39
V. Diskussion unserer Ergebnisse	41
1. Regelmässiges Verhalten der Mischungswärmen von B-Metallen ..	41
2. Regelmässiges Verhalten der partiellen Mischungswärmen von B-Metallen	46
VI. Vergleich mit theoretischen Ansätzen	50
1. Die Überlegungen Kubaschewskis	50
2. Einfluss der Valenzunterschiede und Atomvolumina nach van Laar und Prigogines	51
3. Der Ansatz von Shimoji	53
Zusammenfassung	54

Einleitung

Die beiden Grenzfälle der rein heteropolaren und der rein kovalenten Bindung, die in der organischen, bzw. anorganischen Chemie auftreten, lassen sich durch das einfache Modell ganzzahliger Valenzen beschreiben, was in der anschaulichen Valenzstrich-Schreibweise oder in der Elektronenpaar-Darstellung nach Lewis zum Ausdruck kommt.

Die metallische Bindung dagegen ist nach Pauling als ungesättigte kovalente Bindung anzusehen, bei der wegen der zu geringen Elektronenanzahl keine eindeutig gerichteten Valenzen zustande kommen. Daher treten im dritten grossen Bereich, in der Chemie der metallischen Systeme, neben der klassischen organischen und anorganischen Chemie je nach Anteil der drei verschiedenen Bindungsarten kompliziertere Bindungseffekte auf, die sich nicht mehr durch einfache Modelle anschaulich machen lassen: So gelten die stöchiometrischen Gesetze nur noch in Grenzfällen, z.B. beim Mg_2Ge als Antifluoridtyp, während Zusammensetzungen vom MgZn_2 -Typ als Lavesphasen durch die Stöchiometrie nicht mehr befriedigend erklärt werden. Bei überwiegend metallischer Bindung treten auch vielfach ausgedehnte Existenzbereiche intermetallischer Phasen auf.

Bei der Untersuchung der bis jetzt noch keineswegs völlig geklärten Bindungsverhältnisse stellt die Strukturerforschung durch röntgenographische Methoden das wichtigste Hilfsmittel dar. Damit gelangte man zu einer Klassifizierung der metallischen Systeme in Hume-Rothery-, Laves-, Zintl-, Sigma-Phasen u.a.; diese Einteilung ermöglichte zwar einen Überblick, genügte aber nicht, um eine geschlossene Theorie der metallischen Systeme aufzustellen.

Zunächst blieb die Frage nach den thermodynamischen Funktionen, die als stabilitätsbedingende Grössen anzusehen sind, noch offen. Bei den Flüssigkeiten sind die Verhältnisse noch komplizierter, denn hier führen, wegen des Fehlens definierter Strukturen, die röntgenographischen Untersuchungsmethoden nicht weiter.

Auf Grund dieser Schwierigkeiten wandte man sich gleich der experimentellen und theoretischen Erforschung der thermodynamischen Funktionen zu, während bei den festen Systemen die Struktur noch immer im Mittelpunkt steht.

Die theoretischen Ansätze gingen zunächst vom Modell der regulären Lösung aus; diese Vorstellung setzt eine konstante, konzentrationsunabhängige Koordinationszahl Z , sowie eine ebenfalls konstante Differenz zwischen der Energie ϵ_{AB} einer gebildeten A-B-Bindung und den halben Energien $\epsilon_{AA}/2$ und $\epsilon_{BB}/2$ der aufgelösten Bindungen A-A, bzw. B-B gemäss

$$\frac{\xi}{N_L Z} = \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right)$$

voraus.

Die Mischungswärme H^M ergibt sich dann in nullter Näherung aus der Zahl der rein statistisch verteilten A-B-Bindungen und $\xi_0/N_L Z$ zu:

$$H^M = N_L Z x(1-x) \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right)$$

In der ersten Näherung wird ausserdem noch die Abweichung von der rein statistischen Verteilung berücksichtigt.

Für die auf die Zahl der A-B-Bindungen bezogene Mischungswärme erhalten wir dann in nullter Näherung:

$$\xi = \frac{H^M}{x(1-x)} = \xi_0 = \text{konst.}$$

und in 1. Näherung:

$$\xi = \frac{H^M}{x(1-x)} = \frac{2 \xi_0}{1 + \sqrt{1 + 4x(1-x)(-1 + \exp 2\xi_0/ZRT)}}$$

oder näherungsweise vereinfacht zu:

$$\xi = \xi_0 \left[1 - 2x(1-x) \frac{\xi_0}{ZRT} \right]$$

Nach diesem Modell sollte eine reguläre Mischung nullter Näherung im ξ -x-Diagramm eine horizontale Gerade ergeben, während die erste Näherung zu einer immer nach negativen Werten durchhängenden, bezüglich der Achse $x = 0,5$ symmetrischen Parabel führt. Eine einfache Proportionalität zwischen dem Durchhang der Kurve und dem Absolutwert von ξ ist jedoch im allgemeinen nicht gegeben, wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt wurde ¹⁾.

Das Modell der regulären Mischung enthält zu viele Vereinfachungen, um einen grösseren Gültigkeitsbereich zu besitzen. Aus diesem Grunde tritt in den Überlegungen Prigogines ²⁾ neben der Grösse

$$\omega = \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \frac{1}{\varepsilon_{AA}},$$

die auch im regulären Ansatz enthalten ist, ein weiterer Parameter auf, in dem die Differenz der Bindungsenergien der reinen Komponenten berücksichtigt ist. Zusätzlich geht die Differenz der Atomradien in die Rechnung ein.

Dieser Ansatz liefert im Gegensatz zum regulären Modell unsymmetrische ξ -Werte, jedoch sind die Unsymmetrien in der Gleichung Prigogines temperaturabhängig, was aber durch die experimentellen Befunde nicht bestätigt werden konnte.

Eine kürzlich von Shimoji veröffentlichte Theorie zur Berechnung der Exzessenergie binärer Metallmischungen ³⁾ enthält Parameter wie Atomabstände, Koordinationszahlen, Valenzen, Grüneisenkonstanten, van der Waals'sche Kraftkonstanten, Fermienergien u.a., die aber zahlenmässig von den einzelnen Metallen nur teilweise mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind.

Diese Theorien liefern in Sonderfällen wenigstens qualitativ richtige Voraussagen: Bei Substanzen, in denen vorwiegend van der Waals- oder Multipolkräfte bindungswirksam sind, stehen die Berechnungen im Einklang mit den Messergebnissen, so z.B. bei organischen Flüssigkeiten oder bei kondensierten Edelgasen, wo auf Grund der Theorie Prigogines brauchbare Voraussagen über das thermodynamische Verhalten gemacht werden konnten.

Die Frage, ob die theoretischen Aussagen auch bei den chemischen Elementen, die in einem grossen, zusammenhängenden Bereich des Periodensystems durch die Metalle - mit variierenden Bindungszuständen - dargestellt werden, Gültigkeit besitzen, konnte ebenso wie bei Verbindungen, in denen vorzugsweise Valenzkräfte auftreten, zunächst gar nicht beantwortet werden. Bei den Metallen z.B. waren die zur Berechnung notwendigen Parameter nur in Einzelfällen bekannt und zum anderen fehlten hinreichend zuverlässige Messergebnisse, mit denen man die theoretischen Berechnungen hätte vergleichen können. Aus diesem Grund wandte man sich zunächst der experimentellen Aufklärung dieser Probleme zu und begann das thermodynamische Verhalten bei Reaktionen chemischer Elemente zu beobachten.

Die experimentellen Untersuchungen beschäftigten sich zu Anfang mit der Frage, ob bei Reaktionen zwischen Metallen überhaupt kalorische Effekte auftreten: Mit vorerst noch ungenauen und groben Methoden wurden, der Problemstellung entsprechend, hauptsächlich binäre Metallsysteme untersucht, die eine Variation der chemischen Parameter in weiten Grenzen ermöglichten.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten, die, um einige Autoren zu nennen, von Hildebrand, Magnus, Kawakami, Weibke, Kubaschewski u.a. ausgeführt wurden, sind in der Monographie "Thermochemie der Legierungen" von Weibke und Kubaschewski ⁴⁾ zusammengefasst.

Zwar lagen nach diesen Untersuchungen zahlreiche Messergebnisse vor; bei genauerer Betrachtung stellte sich aber heraus, dass die Resultate sämtlich viel zu ungenau waren, um irgendwelche Feinheiten der thermodynamischen Grössen sichtbar werden zu lassen.

Diese Aussagen über die Genauigkeit der damaligen Messergebnisse gelten sowohl für die kalorimetrischen Untersuchungen, als auch für die Gleichgewichtsmessungen: Die Kalorimeter waren der erfordernten Genauigkeit nicht angepasst und lieferten nur unsicher reproduzierbare Resultate, und bei den Gleichgewichtsmessungen waren die Exzessenthalpien grundsätzlich mit Unsicherheiten von 30% behaftet, denn direkt wurden nur die partiellen Freien Enthalpien bestimmt, während sich die partielle Entropie aus deren Temperaturabhängigkeit ergab. Der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung entsprechend erhält man die Exzessenthalpien dann als kleine Differenzen zweier grosser, unsicherer Zahlen.

Ganz allgemein setzt sich immer mehr die Erkenntnis durch, dass Gleichgewichtsmessungen nur zur Bestimmung der Freien Enthalpie G geeignet sind, während die Enthalpien H mit hinreichender Genauigkeit ausschliesslich durch direkte kalorimetrische Untersuchungen ermittelt werden können (vgl. Rowlinson ⁵).

So waren in den Systemen, die von verschiedenen Autoren untersucht worden waren, im Kurvenverlauf ebenso wie bei den Absolutwerten gewöhnlich Abweichungen von 30%, in einzelnen Fällen sogar Diskrepanzen von 100% zu beobachten. Es fehlte jeglicher Anhaltspunkt, um aus divergierenden Messungen die wahrscheinlichste auszuwählen.

Bei den Erstaufklärungen wurde ausser acht gelassen, dass eine Thermochemie der Metalle entsprechend präzise Untersuchungsmethoden und Apparaturen zur Voraussetzung hatte, zumal deren Entwicklung kompliziert und zeitraubend zu werden drohte und der Erfolg in Frage gestellt war.

Wollte man auf diesem Gebiet zu weiteren Erkenntnissen gelangen, so war die Entwicklung einer adäquaten, zuverlässigen und mit geringen Absolutfehlern behafteten Apparatur unbedingt notwendig.

Dieses Problem wurde von zwei verschiedenen Seiten, jedoch unabhängig voneinander, gelöst:

Etwa zur gleichen Zeit wie Kleppa, konnte Wittig mit einem Hochtemperaturkalorimeter bis 600°C Messergebnisse aus Untersuchungen metallischer Systeme aufzeigen. Dieses Hochtemperaturkalorimeter wurde 1956 fertiggestellt und speziell zur Bestimmung von Bildungs- und Mischungswärme von Wittig und Huber konstruiert ⁶).

Das Kalorimeter Kleppas ⁷), dessen Arbeitsbereich bis ca. 550°C reicht, besitzt zwar etwa die gleiche Genauigkeit wie die von Wittig angegebene Apparatur,

ist aber in verschiedenen Teilen etwas anders konstruiert:

Kleppa erreicht die Temperaturkonstanz durch einen Tian'schen Schachtelthermostaten, während in der Wittig'schen Apparatur ein elektronischer Regler die Temperatur des Thermostaten konstant hält. Die elektronische Regelung besitzt gegenüber dem Tian'schen Prinzip ausser der geringeren Ansprechzeit und kleiner Thermostatenabmessungen (Verhältnis 1 : 3) den Vorteil, auch bei höheren Temperaturen einwandfrei zu arbeiten, was durch ein 1959 fertiggestelltes Hochtemperaturkalorimeter bis 1100°C von Wittig und Gehring⁸⁾ unter Beweis gestellt wurde.

Beide Kalorimeter waren elektrisch eichbar und erfüllten die unerlässlich notwendige Bedingung für Messungen, die die erforderliche Genauigkeit von einigen % besitzen müssen: Die elektrischen Eichmessungen waren auf 1% reproduzierbar und die Streuungen der Ergebnisse lagen innerhalb der 2%-Grenze.

Somit war die Möglichkeit gegeben, die Messergebnisse einer Prüfung zu unterziehen: Bei den erst von Kleppa untersuchten Systemen Blei-Wismut und Zink-Indium ergab ein Vergleich mit den späteren Resultaten Wittigs^{6,9)}, dass die in zwei verschiedenen Hochtemperaturkalorimetern bestimmten Werte auf 2% übereinstimmten.

Ebenso bestätigte sich diese Genauigkeit in unabhängig voneinander, gleichzeitig veröffentlichten Ergebnissen wie z.B. in den Systemen Cadmium-Indium⁹⁾ oder Cadmium-Wismut¹⁾.

Damit war der Beweis für die Absolutgenauigkeit erbracht, da die Resultate aus zwei verschiedenen, aber etwa gleich genauen, elektrisch eichbaren Hochtemperaturkalorimetern auf 1-2% übereinstimmten, während der Fehler bei allen früheren Untersuchungen um etwa eine Grössenordnung höher lag.

Die neuen Apparaturen ermöglichten nun die systematische Untersuchung eines grösseren zusammenhängenden Bereiches im Periodensystem: Bei den bis 600°C flüssigen Metallen, den B-Metallen in Gruppe IIb, IIIb, IVb und Vb, wurden extensive Messreihen ausgeführt.

Mit diesen Ergebnissen kann man nun nicht nur die früheren Messungen beurteilen, sondern es besteht auch die Möglichkeit, mit den zuverlässigen, experimentell bestimmten Werten die theoretischen Ansätze einer Prüfung zu unterziehen.

Dazu wurden die Mischungswärmen in der Form

$$\zeta = \frac{H^M}{x(1-x)}$$

nach Wagner ¹⁰⁾ dargestellt. Dieser Ansatz wurde zunächst durch die einfache numerische Auswertung nahegelegt, zumal auch bei anderen Autoren thermodynamische Grössen wie die Mischungswärme bei Prigogine oder die Exzessenergie bei Shimoji auf das Konzentrationsprodukt $x(1 - x)$ bezogen werden. Ausserdem ist die ξ -Funktion ein direktes Mass für die Abweichungen vom regulären Modell nullter Näherung, wie eingangs angedeutet. Da jedoch das Modell der regulären Lösung thermodynamisch nicht konsistent ist, erklärt man die ξ -Funktion besser als die Mischungswärmen, die auf die Zahl der rein statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogen sind.

Zum Vergleich trugen wir die ξ -Funktionen, die wegen des fehlenden Faktors $x(1 - x)$ gegenüber den Mischungswärmen den Vorteil haben, Feinheiten im Verlauf deutlicher zu zeigen als die Mischungswärmen selbst, in sog. homologen Reihen auf: Dies sind sämtliche Kombinationen eines bestimmten Metalles A mit allen anderen in Frage kommenden B-Metallen als zweiten Partnern B nach dem Periodensystem geordnet.

Diese Darstellung zeigte, dass sich bestimmte Eigenschaften der Mischungswärmen, bzw. der ξ -Funktionen in systematischer Weise im Periodensystem ändern, wie bereits in früheren Arbeiten erwähnt und ausführlich diskutiert wurde ¹¹⁾:

In jeder Periode trat die negativste Lage der ξ -Werte bei den Systemen auf, deren Elektronenzahl der bevorzugten Achteranordnung am nächsten kam; je weniger Valenzelektronen vorhanden waren, bei um so positiveren Werten lagen die ξ -Kurven. Dementsprechend waren bei den III-V-Systemen die negativsten ξ -Werte zu beobachten.

In den einzelnen Gruppen traten die negativsten ξ -Werte jeweils in der Gruppe der ständigen Komponente A auf; bei Übergang zu benachbarten Perioden trat jedesmal eine Verschiebung nach positiveren Werten auf.

Auf Grund dieser beiden Regeln zeigen die ξ -Kurven der 5. und der 6. Periode homologer Reihen mit einer ständigen Komponente A analogen Verlauf.

Weiterhin wurde beobachtet, dass homologe Reihen, deren ständige Partner A aus der gleichen Gruppe waren, also z.B. die des Zinks und die des Cadmiums, Analogien bezüglich der Gestalt und Lage der ξ -Kurven aufweisen. Diese Regelmässigkeiten konnten von Wittig aus den bisherigen Messergebnissen abgeleitet werden:

Im ersten Hochtemperaturkalorimeter bis 600°C von Wittig und Huber ⁶⁾ wurden die binären Systeme mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut als ständigen Partnern untersucht ^{1,9,12-20)}. In dem zweiten Hochtemperaturkalorimeter bis 1100°C von Wittig und Gehring ⁸⁾ wurden die Systeme höher schmelzender Metalle, hauptsächlich die Antimonsysteme, untersucht. Da nun

in dem geschlossenen Bereich der B-Metalle nur noch die Kombinationen mit Quecksilber unbekannt waren, ergänzt diese Arbeit durch Untersuchung der Quecksilbersysteme unsere Ergebnisse und vervollständigt die Bearbeitung der II-III-, II-IV-, II-V-, III-IV- und III-V-Verbindungen.

Bekanntlich zeigen aber die B-Elemente der 6. Periode ein von den Elementen der 4. und 5. Periode etwas abweichendes Verhalten, wie beispielsweise von den Hume-Rothery'schen Goldsystemen bekannt ist.

Als Fragestellung ergab sich somit für diese Arbeit, ob Quecksilbersysteme ein von den früheren Systemen völlig abweichendes Verhalten zeigen, oder ob die von Wittig beobachteten Regelmässigkeiten teilweise erhalten bleiben und systematisch durch die Position des zweiten Partners B im Periodensystem bedingt sind.

Unsere Untersuchungen ergaben einige Abweichungen von den bisher beobachteten Regeln und lassen deshalb vermuten, dass bei den Quecksilber-Systemen neue Effekte auftreten, deren Ursache in der Auffüllung der f-Schale und der daraus resultierenden sog. Lanthanidenkontraktion zu suchen ist.

Im ersten Teil der Arbeit wird die schon mehrfach beschriebene Apparatur und Messmethode nochmals kurz aufgezeigt. Nach allgemeinen Ausführungen über die Mischungswärmen behandelt der zweite Teil der Arbeit unsere Messergebnisse von den Systemen Quecksilber-Zink, Quecksilber-Cadmium, Quecksilber-Indium, Quecksilber-Thallium, Quecksilber-Zinn, Quecksilber-Blei und Quecksilber-Wismut.

Der letzte Teil der Arbeit enthält eine zusammenfassende Diskussion über das regelmässige Verhalten der ξ -Kurven und der partiellen Mischungswärmen; daran schliessen sich einige allgemeine Betrachtungen der vorliegenden Theorien und Ansätze zur Berechnung der Exzessfunktionen an.

I. Die Apparatur

Das Kalorimeter, mit dem wir unsere Messungen ausführten, wurde bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben ^{6,12}), so dass wir hier nur kurz den prinzipiellen Aufbau erläutern wollen.

Das Kalorimeter befindet sich in einem Metallblockthermostaten, dessen Temperatur durch einen äusseren Ofen, der ihn umschliesst, vorgegeben wird.

1. Der äussere Ofen:

Die Arbeitstemperatur erzeugt ein elektrischer Ofen, der aus einem heizdrahtumwickelten Keramikrohr von 800 mm Höhe und 120/100 mm Durchmesser besteht. Bei 500°C ist der Leistungsbedarf der bifilar um das Rohr gewickelten

Heizung aus Kanthalband 300 Watt, Direkt auf der Wicklung befinden sich in Keramikröhrchen vier Nickel-Chromnickel-Thermoelemente, die einen elektronischen P-Regler steuern. Durch diesen Regler wird die Temperatur im Innern des Ofens auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Zur Isolation gegen Wärmeverluste wurde der Ofen in einen Behälter gestellt, der mit Schlackenwolle gefüllt ist. Diese Isolation bedingt einen kleineren Wert für die Austauschkonstante K; dadurch wird die Zeitkonstante $Z_K = W/K$ (W = Wasserwert) grösser und somit erhält man einen besseren Regelfaktor

$$f \geq \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \cdot Z_K/Z_t}$$

Der Regler vermindert eine Störung auf einen durch seine Verstärkung gegebenen Bruchteil f , so dass ein möglichst kleiner Wert für f angestrebt wird. Für die Verstärkung gilt:

$$V_R \cdot V_S < \frac{3}{2} \cdot Z_K/Z_t$$

wobei V_R , die Verstärkung des Reglers, das Verhältnis der Heizleistungsänderung zu der durch sie hervorgerufenen Temperaturänderung, und V_S das Verhältnis der Temperaturänderung zu der durch sie verursachten Änderung der Heizleistung bedeutet. Die Totzeit Z_t ist die Zeit, die verstreicht, bis sich eine Temperaturänderung in einer Heizleistungsänderung bemerkbar macht.

2. Der Thermostat:

Der Thermostat besteht aus verchromtem Automatenstahl und ist mit einer bifilaren Heizwicklung ausgestattet. Achsiale Bohrungen im Mantel des zylindrischen Thermostatenblocks dienen zur Aufnahme der Thermoelemente; Die Temperatur des Thermostaten wird mit vier Nickel-Chromnickel-Thermoelementen gemessen und von einem Photozellenregler durch Zu- und Abschalten einer Heizleistung von ca. 1 Watt auf $0,002^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Die Regelung erfolgt in der Weise, dass zunächst die Thermospannung der Thermostatenthermoelemente an einem stromdurchflossenen Widerstand genau kompensiert wird. Weicht die Temperatur vom Sollwert ab, zeigt das Nullinstrument der Kompensationsschaltung, ein Spiegelgalvanometer, einen Ausschlag und beeinflusst damit durch einen im Spiegel abgebildeten Lichtspalt den lichtelektrischen P-Regler.

3. Das Kalorimeter:

Das Kalorimeter ist ebenfalls aus hartverchromtem Automatenstahl hergestellt und steht auf Keramikstiften zentral im temperaturkonstanten Innenraum des Thermostaten. Der Mantel des Kalorimeters enthält in zwölf Bohrungen Heiz-

wendeln von je 50 Ohm. Zur Beobachtung des Temperaturverlaufs dient ein vierfaches Platin-Platin-Rhodium Differentialthermoelement zwischen Kalorimeter und Thermostat mit einer Thermokraft von $40 \mu\text{V}/\text{Grad}$, dessen Lötstellen in Bohrungen in der Kalorimeter-, bzw. Thermostatenwand untergebracht sind.

Die bei einer Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat auftretende Thermospannung wird über ein Spiegegalvanometer als Nullinstrument einer üblichen Kompensationsschaltung sichtbar gemacht. Als Kompensationswiderstand dient ein Diesselhorst-Kompensator. Um den Ausschlag des Galvanometers möglichst genau ablesen zu können, betrachten wir eine Skala, die auf einer Leuchtstoffröhre angebracht ist, durch ein Fernrohr über den Spiegel des Galvanometers. Bei Drehung des Spiegels beobachtet man im Fernrohr eine Verschiebung der Skalenwerte, und zwar entspricht $1 \mu\text{V} = 0,025^\circ\text{C}$ einem cm auf der Skala.

Die Kaltstellen der Ofen- und Thermostathermoelemente befinden sich in einem Eispunktthermostaten; d.i. in unserem Fall ein Dewargefäß mit einer ständig gerührten Eis-Wasser-Mischung.

Die gesamte Anordnung steht auf einem 80 cm hohen Gestell aus Winkeleisen. Somit konnten alle Zuleitungen für die Heizungen und Thermoelemente von unten zugeführt werden und waren bei Reparaturen oder Neueichungen gut erreichbar und leicht aus der Apparatur zu entnehmen und wieder einzubauen.

Das Reaktionsgefäß, in dem die Metalle gemischt werden, wird von oben in das Kalorimeter eingebracht. Es steht im Kalorimeter auf einem Strahlungsblech und ist nach oben durch ein System von Strahlungsschutzblechen gegen Temperaturverluste geschützt, so dass die Wärme im wesentlichen radial zum Kalorimeter hin abfließt.

Die Reaktionstiegel sind entsprechend dem Innenraum des Kalorimeters für etwa 1 g-Atom Gesamteinwaage dimensioniert. Infolge der hohen Empfindlichkeit der Apparatur genügte es aber meist, die Messungen mit 0,5 oder 0,33 g-Atom Einwaage auszuführen.

Die Apparatur gestattet es, in einem Temperaturbereich bis 600°C Mischungs- und Bildungswärmen bis 50 J auf 2%, bis 20 J auf 4% und bis 5 J auf 6% genau reproduzierbar zu bestimmen.

II. Die Messmethode

1. Bestimmung des Wasserwertes

Unser Kalorimeter erfüllt die Bedingungen für zuverlässige, gut reproduzierbare Messungen: Es kann mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ elektrisch geeicht werden.

Wir bestimmten den Wasserwert durch Zuführung einer genau gemessenen, elektrisch erzeugten Wärmemenge und durch gleichzeitige Beobachtung des Temperaturverlaufs im Kalorimeter. In der vorliegenden Arbeit wurde der Wasserwert nur durch sog. Inneneichung^{12,16)} ermittelt, da die Wärmeentwicklung im Innern der Probe dem Mischungsvorgang am ähnlichsten ist.

Mit einer Stoppuhr massen wir die Einschaltdauer der stabilisierten Heizleistung, die wir an empfindlichen Instrumenten (Hartmann u. Braun, Güteklasse 0,2) ablesen und der Zuleitungswiderstände wegen nach folgender Formel korrigierten:

$$I_h \ U_h = I \ U \frac{(R_V + R_Z)^2}{R_V(R_V + R_Z + R_h)}$$

In dieser Gleichung bedeuten, wie auch aus Abb. 1 ersichtlich: I_h = Heizstrom, U_h = Heizspannung, I und U an den Instrumenten abgelesene Werte für Strom und Spannung, R_V = Innenwiderstand des Voltmeters, R_Z = Zuleitungswiderstand, R_h = Widerstand der Heizwendel.

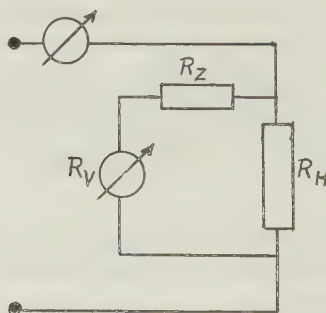


Abb. 1 Der Eichheizungskreis

Der Korrekturfaktor betrug 1-1,5% des abgelesenen Wertes.

Wie Abb. 2 zeigt, wird die Wärme in einer Heizwendel erzeugt, die in einer Glasspirale in die Probe eingetaucht ist.

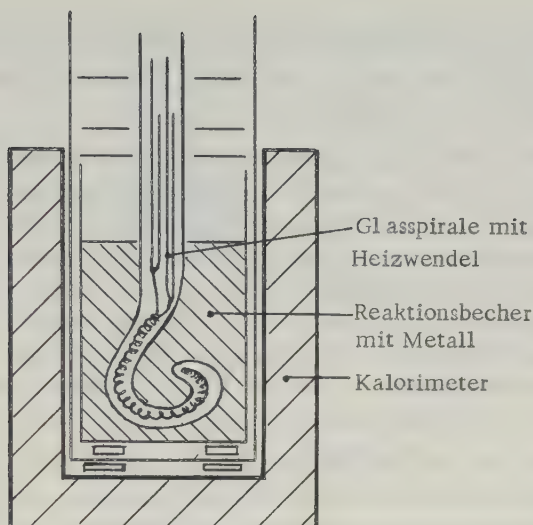


Abb. 2 Die Inneneinrichtung

Die korrigierte Wärmemenge in J geteilt durch die Temperaturhöhung in μV ergibt den Wasserwert in $\text{J}/\mu\text{V}$.

Bei den Quecksilbersystemen konnten wir die Wasserwertbestimmung nicht, wie dies sonst üblich ist, mit den gleichen Metallen, die beim Mischvorgang verwendet werden, ausführen. Das Einbringen der Glasspirale mit der Heizwendel in die Metallschmelze verlangt einen nach oben offenen Becher. Bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes in der Anordnung würde aber aus dem offenen Reaktionsbecher eine nicht zu vernachlässigende Menge Quecksilber verdampfen und so den Wasserwert durch die Verdampfungswärme, die ca. 300 J/g Hg beträgt, verfälschen. Aus diesem Grunde verwendeten wir bei unseren Eichmessungen Zinn.

Die spezifische Wärme des Quecksilbers beträgt im Temperaturbereich um 300°C $27,2 \text{ J/g-Atom Grad}$, während Zinn eine spezifische Wärme von $30,6 \text{ J/g-Atom Grad}$ hat. Bei Verwendung von $0,33 \text{ g-Atom}$ Gesamteinwaage beträgt die Differenz der spezifischen Wärmen von Zinn und Quecksilber $10,2 - 9,1 = 1,1 \text{ J/Grad}$; dies sind, da bei unserem Kalorimeter 1°C $40 \mu\text{V}$ entspricht, $0,0275 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Da der Wasserwert der Apparatur bei $9 \text{ J}/\mu\text{V}$ liegt, macht der Fehler bei Verwendung von Zinn als Eichmetall nur $0,3\%$ aus, liegt also unterhalb unserer Messgenauigkeit und kann deshalb vernachlässigt werden. Ausserdem tritt der Fehler in dieser Grösse nur bei sehr quecksilberreichen Proben auf, wird jedoch umso kleiner, je grösser der Anteil des zweiten Partners B ist, da die spezifischen Wär-

men der anderen Metalle nahezu die gleichen wie die von Zinn sind ²¹⁾):

Zinn 30,6; Zink 30,1; Cadmium 29,7; Indium 30,3; Thallium 30,1; Blei 30,1; Wismut 31,8 J/g-Atom.

Da wir - mit einigen Ausnahmen im System Quecksilber-Zinn - bei allen Messungen mit 0,33 g-Atom Gesamteinwaage arbeiteten, bestimmten wir für jedes System bei der betreffenden Temperatur einen aus ca. 10 Einzelmessungen gemittelten Wasserwert. Dass wir die Mischungswärmen der Systeme Quecksilber-Thallium und Quecksilber-Wismut, die mit der gleichen Gesamteinwaage bei der gleichen Temperatur (310°C) bestimmt wurden, mit verschiedenen Wasserwerten berechneten, liegt daran, dass bei den Untersuchungen der beiden Systeme verschiedene Glasbecher verwendet wurden; der Unterschied der Wasserwerte erklärt sich durch die hohe spezifische Wärme von Glas.

Bei der elektrischen Wärmeentwicklung in der Probe wählten wir die Leistung so, dass der Temperaturverlauf im Kalorimeter etwa der gleiche war, wie beim Mischungsvorgang selbst, wenn auch der Wasserwert nahezu unabhängig von der zugeführten Wärmemenge und der Dauer der Heizperiode ist, wie frühere Versuche ergaben ¹²⁾. Bei der Bestimmung des Wasserwertes entsprechen die Verhältnisse einem exothermen Mischungsvorgang.

Die Frage, ob für endotherme Wärmetönungen beim Mischen zweier Metalle der gleiche Wert gilt, wurde ebenfalls in einer früheren Arbeit untersucht ^{14,16)}; Die nach der Wärmeströmungsmethode ausgeführten Messungen zeigten, dass der Wasserwert unabhängig vom Vorzeichen der Mischungswärme ist.

2. Die Bestimmung der Mischungswärmen

Die beiden Metalle wurden in einem Glasbecher gemischt. Bei unseren früheren Messungen befand sich vor der Reaktion der eine Partner im Becher selbst, während das zweite Metall in einer Glasschüssel war, die in den Becher gehängt wurde (s. Abb. 3).

Zur Einleitung der Reaktion nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes in der Vorperiode wurde der Glaseinsatz mit einem Glasrührer durchstossen, so dass das erste Metall in das zweite floss. Während der Messung wurde die Schmelze mit einem Glasstab gerührt, um eine gute Durchmischung der beiden Komponenten zu gewährleisten; dabei trat keine zusätzliche Rührwärme auf, wie Blindversuche ergaben.

Bei den Quecksilbersystemen verlangt die Bestimmung der Mischungswärmen, abgesehen von der üblichen Sorgfalt, besondere Vorsichtsmassnahmen, da jegliche Verdampfung von Quecksilber verhindert werden muss. Es erwies sich als unumgänglich notwendig, die Messungen in der Anordnung mit Oxydationsschutzrohr (s. Abb. 3) auszuführen, denn die Reaktionstiegel zerspringen infolge von

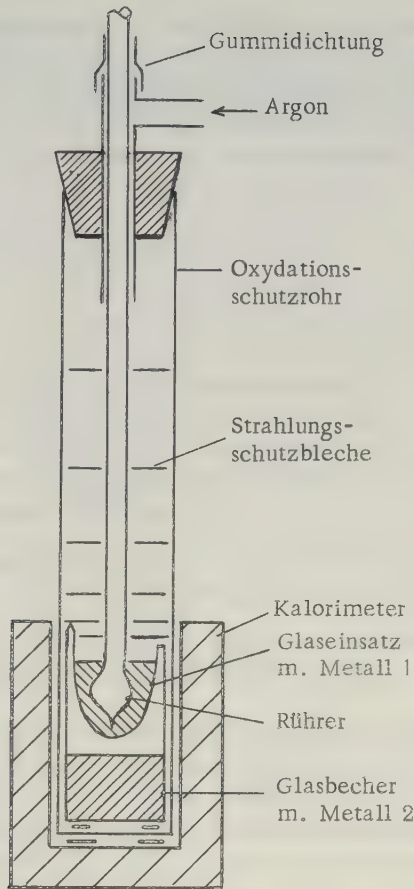


Abb. 3 Die Messanordnung

Spannungen im Glas manchmal kurz nach dem Einbau ins Kalorimeter. Würde man ohne Oxydationsschutzrohr arbeiten, flösse beim Zerspringen der Tiegel der Becherinhalt direkt ins Kalorimetergefäß. Da wir meist in der Nähe des Siedepunktes von Quecksilber (357°C) arbeiten mussten, wäre bereits ein erheblicher Teil des Quecksilbers verdampft, bevor die letzten Reste des Becherinhaltes aus dem schwer zugänglichen Kalorimetergefäß entfernt sind.

Der hohe Dampfdruck von Quecksilber brachte eine weitere Schwierigkeit mit sich: Nach Einbau der vorgewärmten Probe in das Kalorimeter dauert es bei unserer Apparatur etwa eine Stunde, bis sich das Temperaturgleichgewicht in der Anordnung eingestellt hat. In dieser Zeit verdampft aber bei unseren Arbeitstemperaturen von ca. 300°C eine beträchtliche Menge Quecksilber, d.h.

zu Beginn der Messung befindet sich im Reaktionstiegel nicht mehr die definierte Einwaage und die Berechnung der Mischungswärme scheitert daran, dass die g-Atom-Anzahl der Quecksilberkomponente einen unbestimmten Wert angenommen hat. Deshalb mussten die Messungen an Quecksilbersystemen in besonderen Reaktionstiegeln vorgenommen werden: (s. Abb. 4)

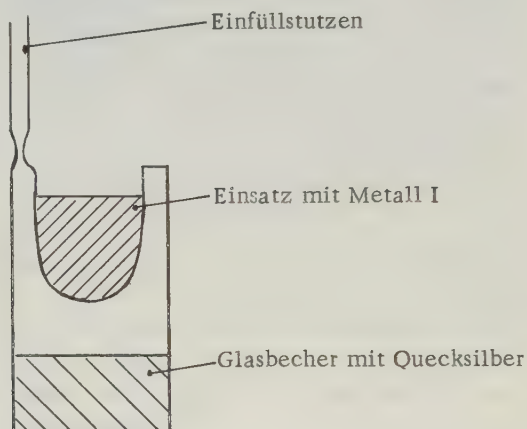


Abb. 4 Reaktionstiegel für Quecksilber-Messungen

Reaktionsbecher und Glaseinsatz für den zweiten Partner bestanden aus einem Stück und waren nicht mehr, wie bei früheren Messungen, getrennt; das Quecksilber wurde mit einer Pipette durch den angeblasenen Einfüllstutzen in das Innere des Glasbechers gebracht. Der Einfüllstutzen wurde nach Füllung des Bechers abgeschmolzen und somit war das Quecksilber luftdicht abgeschlossen und ein dauernder Gewichtsverlust durch Verdampfung war unterbunden. Würde man das Quecksilber bei Atmosphärendruck einschmelzen, entstünde bis zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur im Innenraum des Reaktionstiegels ein Überdruck, demzufolge beim Zertrümmern des Glaseinsatzes bei Einleitung der Reaktion das obere Metall weggespritzt würde. Aus diesem Grunde schmolzen wir die Einfüllstutzen bei Unterdruck ab.

Da die benötigten Reaktionstiegel schwierig und kaum spannungsfrei herzustellen sind und infolgedessen bei der Erwärmung nach Einbau ins Kalorimeter manchmal zerspringen, wurden die Glasbecher nach der Herstellung einige Zeit getempert und waren dadurch für unsere Zwecke besser geeignet.

Beim Einwiegen der Proben erübrigt sich eine Reduzierung der Wägung auf den leeren Raum, da der Fehler, der durch Luftauftrieb verursacht wird, unterhalb der 0,1%-Grenze liegt.

3. Die Auswertung der Messungen

Die Auswertung der nach dem eben beschriebenen Verfahren mit dem Erwärmungskalorimeter gemessenen Wasserwerte und Mischungswärmen hat die Kolorimetergleichung zur Grundlage:

$$L dz = K(T_k - T_t) dz + W dT_k = dQ_A + dQ_K \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten $L dz$ die in der Zeit dz von der Leistung L in Watt im Kalorimeter erzeugte Wärmemenge, K die Austauschkonstante, die den Wärmeaustausch pro Sekunde bei einer Temperaturdifferenz von 1°C zwischen Kalorimeter und Thermostat in Watt/Grad angibt, T_k die Temperatur des Kalorimeters, T_t die Thermostatentemperatur, dT_k die Temperaturänderung des Kalorimeters und W den Wasserwert; das ist diejenige quantitativ zugeführte Wärmemenge, die die Temperatur des Kalorimeters adiabatisch um 1°C ändert. Q_A ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge und Q_K ist die Wärmemenge, die sich noch im Kalorimeter befindet.

Ebenso wie die Austauschkonstante K ist der Wasserwert W eine temperaturabhängige Apparaturkonstante, die durch Eichung bestimmt werden muss.

Wird im Kalorimeter gemäss $L = 0$ keine Wärme entwickelt, so erhalten wir aus (1):

$$W dT_k = -K(T_k - T_t) dz \quad (2)$$

Bei konstanter Temperatur des Thermostaten $T_t = \text{konst.}$ erhalten wir nach folgender Formel

$$T_k = T_t + (T_a - T_t) \exp - K \cdot z / W \quad (3)$$

einen exponentiellen Abfall von der Anfangstemperatur T_a bei $z = 0$ gegen die Thermostatentemperatur T_t .

Der erste der beiden additiven Anteile, der des Wärmeaustausches Q_A ; aus denen sich nach 1) die im Kalorimeter entwickelte Wärme zusammensetzt, entspricht der Fläche zwischen Gleichgewichtstemperatur T_0 und der Temperatur des Kalorimeters T_k in der Zeit $(z_n - z_0)$.

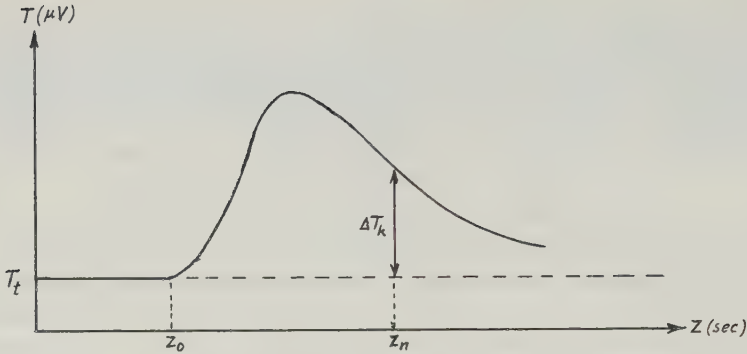


Abb. 5 Temperaturverlauf des Kalorimeters

Durch numerische Integration der äquidistanten Ablesungen in Intervallen der Länge z_p zwischen z_0 und z_n erhalten wir nach der Trapezregel:

$$Q_A = K \left(\frac{T_a + T_e}{2} + \sum T_h - (n+1) T_o \right) z_p \quad (4)$$

In Gleichung (4) bedeuten: T_a letzte Ablesung der Vorperiode, T_e erste Ablesung der Nachperiode, T_h äquidistante Ablesungen der Hauptperiode mit einem zeitlichen Abstand von z_p sec.

Da nach (1) der zweite Anteil von $L dz$

$$d Q_K = W dT_k$$

ist, resultiert für die im Kalorimeter entwickelte Wärmemenge:

$$L dz = Q_A + Q_K = K \left[\left(\frac{T_a + T_e}{2} + \sum T_h - (n+1) T_o \right) z_p \right] + W \Delta T_k \quad (5)$$

Es liegt nun nahe, diese Gleichung durch Einführen der Abkühlungskonstanten k gemäss

$$k = \frac{K}{W} z_p$$

zu vereinfachen.

Somit erhalten wir als Endformel für die Auswertung:

$$Q = W \left[\left(\frac{T_a + T_e}{2} + \sum T_h - (n+1) T_o \right) k + (T_e - T_o) \right] \quad (6)$$

Die Abkühlungskonstante k folgt aus Gleichung (3):

$$k = \frac{K}{W} z_p = [\ln T_{1K} - \ln T_{nK}] / n \quad (7)$$

k berechnet sich also aus der Differenz zweier Ablesungen nach Beendigung der Hauptperiode, d.h. nachdem keine Wärme mehr im Kalorimeter entwickelt wird.

Die beiden folgenden Tabellen 1a und 1b zeigen die Auswertung von Messungen zur Bestimmung des Wasserwertes W , bzw. der Mischungswärme H^M .

Durch die Kalorimetergleichung wird die Aufteilung einer Messung in drei Abschnitte sinnvoll: In Vorperiode, in Hauptperiode und in Nachperiode.

Die Vorperiode dient zur Einstellung einer konstanten Temperatur T_0 . Die Hauptperiode, d.h. die eigentliche Messung darf erst dann beginnen, wenn sich das Temperaturgleichgewicht zwischen Kalorimeter und Thermostat eingestellt hat. Beginnt die Messung z.B. zu früh, etwa bei zu hohem Nullpunkt, so bestimmt man bei exothermer Reaktion die Abkühlungskonstante k als Differenz der Logarithmen zu gross und damit errechnet sich dann ein zu grosser Wert für die Wärmetönung.

Die Dauer der Hauptperiode und der Beginn der Nachperiode hängen ausser von der Grösse der Wärmetönung davon ab, wie gut der Wärmeübergang zwischen Kalorimeter und Probe ist. Im übrigen ist der Beginn der Nachperiode entsprechend Gleichung (3) eindeutig dadurch festgelegt, dass die Temperatur bei $L \, dz = 0$ exponentiell abfällt.

Beginnt die Nachperiode zu früh, d.h. fliesst noch Wärme von der Probe zum Kalorimeter, so berechnet man für die Abkühlungskonstante k einen zu grossen Wert; umgekehrt wird k zu klein bestimmt, wenn man den Beginn der Nachperiode zu spät ansetzt.

Bei unseren Messungen mit 0,33 g-Atom Gesamteinwaage konnten wir mit der Nachperiode etwa 7 Ablesungen nach dem Maximum der Temperaturerhöhung beginnen, während die Einstellung der Gleichgewichtstemperatur T_0 nach Einbau der vorgewärmten Probe ins Kalorimeter etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde in Anspruch nahm. Die Hauptperiode bestand bei unseren Messungen aus ca. 19 Ablesungen mit einem zeitlichen Abstand von 50 Sekunden.

Tabelle 1a Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve zur Ermittlung des Wasserwertes W

Temperaturgang des Kalorimeters:

0,0	Vorperiode	Elektrisch erzeugte Wärmemenge: 205,05 J	
0,0			
+ 0,1	$T_0 = 0,1$	$\frac{T_a + T_e}{2} =$	6,6
+ 0,1			
0,1			
0,1			
0,1	T_a	$+ \sum T_h =$	<u>235,5</u>
0,4			
2,3			
4,9			
7,4		$-(n+1) T_0 =$	<u>2,1</u>
9,6			
11,4			
12,5			
13,4		$240,0 \cdot 0,03243$	<u>7,78</u>
14,2			
14,7			
14,9			
15,0	Hauptperiode	$+ \Delta T_k =$	<u>13,0</u>
15,1			
14,9			
14,8			
14,6	$n = 20$	$W = 205,05 : 20,78 =$	<u><u>9,866 J/μV</u></u>
14,3			
14,0			
13,7			
13,4		Bestimmung von k:	
13,1			
12,7			
12,3			
11,9	$T_e \quad T_{1k}$	$\ln T_{1k} =$	4,8675
11,5			
11,2			
10,9			
10,5		$-\ln T_{11k} =$	<u>4,5432</u>
10,1			
9,8			
9,5			
9,2	Nachperiode	$0,3243 : 10 =$	<u>0,03243</u>
	T_{11k}	$k =$	<u><u>0,03243</u></u>

Tabelle 1b Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurve zur Ermittlung der Mischungswärme H^M

Temperaturgang des Kalorimeters:

0,0		
0,0		
- 0,1	Vorperiode	Auswertung:
- 0,1		
- 0,1	$T_O = -0,1$	$\frac{T_a + T_e}{2} = 22,7$
- 0,1		
- 0,1	T_a	
3,4		$+ \Sigma T_h = 812,8$
13,7		835,5
23,6		$-(n+1) T_O = 2,0$
32,0		$837,5 \cdot 0,03325$
38,7		27,85
43,6		$+ \Delta T_k = 45,6$
47,4		<u>73,45</u>
49,9		
51,6		
52,6	Hauptperiode	
53,0	$n = 19$	<u>$Q = 73,45 \cdot W = 724,7 \text{ J}$</u>
53,0		
52,6		
52,1		
51,3		Bestimmung von k:
50,3		
49,2		$\ln T_{1k} = 6,1224$
48,0		$-\ln T_{11k} = 5,7899$
46,8		$0,3325 : 10 = 0,03325$
45,5	$T_e \quad T_{1k}$	
44,2		
42,9		
41,5		<u>$k = 0,03325$</u>
40,2		
38,9		
37,5		
36,3	Nachperiode	
35,1		
33,8		
32,6	T_{11k}	
31,4		

III. Allgemeines über die Mischungswärmen

Die Mischungswärmen, die wir in der eben beschriebenen Weise kalorimetrisch ermitteln, sind die Exzessenthalpien bei Bildung von 1 g-Atom Legierung aus den reinen Komponenten. Positive Mischungswärmen entsprechen endothermen Reaktionen, während wir die Mischungswärmen bei exothermem Mischungsvorgang als negativ bezeichnen. Zur Darstellung der Mischungswärmen als geschlossene mathematische Ausdrücke stellten wir sog. ξ -Funktionen (nach Wagner ¹⁰) auf:

$$\xi = H^M / x(1-x) \quad (8)$$

Mit x bezeichnen wir immer die Konzentration der 2. Komponente des Systems in Atom-%; dasjenige Metall, das im Periodensystem weiter rechts oder weiter unten steht, ist jeweils an zweiter Stelle genannt.

Obige Formel beschreibt die Abweichung vom regulären Modell nullter Näherung ²²). Die ξ -Kurve einer regulären Mischung ist demnach im ξ -x Diagramm eine horizontale Gerade, während bei einer idealen Mischung ξ im ganzen Konzentrationsbereich den Wert 0 hat. Ist ξ durch eine lineare Funktion darzustellen, so spricht man - nach Hardy ²³) - von einer subregulären Mischung, womit sich aber keine Modellvorstellung verbindet. Besser als diese formale Beschreibung ist es, die ξ -Funktion als die auf die Zahl der rein statistisch verteilten A-B-Bindungen bezogenen Mischungswärmen zu erklären.

Die ξ -Werte, die man rein formal durch Division der Mischungswärmen mit $x(1-x)$ erhält, näherten wir durch ein Polynom folgender Gestalt an:

$$\xi = a + bx + cx^2 + gx^3 \quad (9)$$

Einzelne ξ -Kurven (z.B. im System Quecksilber-Indium) liessen sich besser durch eine Gerade beschreiben, der bei höheren x-Konzentrationen eine Exponentialfunktion überlagert ist; es wurde bereits früher gezeigt ¹), dass für diesen Verlauf folgende Darstellung am vorteilhaftesten ist:

$$\xi = \xi_L + \xi_E = a + bx + c \exp gx \quad (10)$$

Multipliziert man die ξ -Funktion mit dem Produkt der Konzentrationen beider Komponenten $x(1-x)$, so erhalten wir die interpolierten integralen Mischungswärmen H^M .

Nach den bekannten thermodynamischen Formeln für die Umrechnung integraler Grössen in partielle, ergibt sich für die partiellen Mischungswärmen:

$$H_A^M = H^M - x \frac{dH^M}{dx} \quad (11)$$

$$H_B^M = H^M + (1-x) \frac{dH^M}{dx} \quad (12)$$

Die partielle Mischungswärme ist die Wärmemenge, die umgesetzt wird, wenn man 1 g-Atom der Substanz A, bzw. B in einer unendlich grossen Menge der Mischung A-B mit der jeweiligen Konzentration x löst.

Aus den Gleichungen (11) und (12) ist wegen $\frac{dH_{\max}^M}{dx} = 0$ ersichtlich, dass im Maximum der Mischungswärme H^M , H_A^M und H_B^M durch einen Punkt gehen. Ferner kann man zeigen, wenn man in den Gleichungen (11) und (12) für $H^M = \xi x(1-x)$ setzt, dass bei $x = 0$ $H_A^M = 0$ und $H_B^M = \xi$, und bei $x = 1$ $H_A^M = \xi$ und $H_B^M = 0$ ist.

Die beiden Gleichungen (11) und (12) werden durch folgende Abb. 6 anschaulich: Die Achsenabschnitte der Tangente an die H^M -Kurve sind die Werte für H_A^M , bzw. H_B^M bei der Konzentration x , bei der die Tangente die H^M -Kurve berührt.

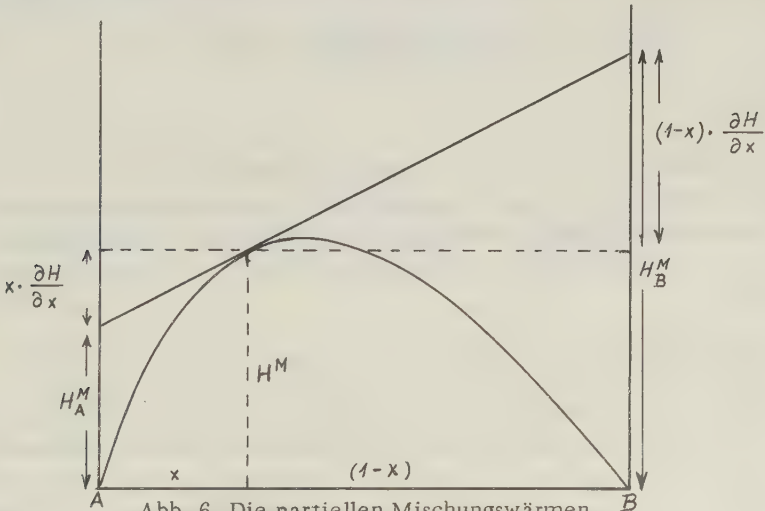


Abb. 6 Die partiellen Mischungswärmen

Bevor zuverlässige Hochtemperaturkalorimeter zur Verfügung standen, wurden die Mischungswärmen aus Gleichgewichtsmessungen berechnet:

Bei den EMK-Messungen verwendet man ein reversibles galvanisches Element der Art A/A-Ionen/A-B und erhält direkt E und daraus die partielle Freie Enthalpie $\partial G / \partial n_1 = \mu_1$.

Die Dampfdruckmessungen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden ⁴⁾, liefern direkt die Aktivitäten $a = p_1 / p_0$, die, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, in die partiellen Freien Enthalpien umgerechnet werden können.

Aus der Temperaturabhängigkeit der partiellen Freien Enthalpie μ_i erhält man die partielle Entropie; mit diesen beiden Grössen berechnet man nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung die partiellen Enthalpien. Die partiellen Grössen werden mit der Gibbs-Duhem-Margules'schen Beziehung in Integrale umgerechnet:

$$H^M = (1-x_i) \int_0^{x_i} \frac{H_i^M}{(1-x_i)^2} dx_i \quad (13)$$

Tabelle 2

Die Berechnung der partiellen Freien Enthalpie aus Gleichgewichtsmessungen

EMK	Dampfdruck
Für die partielle Freie Enthalpie $\partial G / \partial n_i = \mu_i$	
14a, b)	
$\mu_i = -ZFE$	$\mu_i = RT \ln p_1 / p_0 = RT \ln a$
Die partielle Entropie $S_i = -\partial \mu_i / \partial T$ erhält man gemäss:	
15 a, b)	
$S_i = ZF \partial E / \partial T$	$S_i = -\partial RT \ln a / \partial T$
Entsprechend $H_i = \mu_i + TS_i$ folgt für die partielle Enthalpie H_i :	
16 a, b)	
<u>$H_i = -ZF (E - T \partial E / \partial T)$</u>	$H_i = RT \ln a - T(R \ln a + RT \partial \ln a / \partial T)$
	<u>$H_i = -RT^2 \partial \ln a / \partial T$</u>

Die Ergebnisse dieser beiden verschiedenen Methoden stimmen aber nicht überein; Erst durch Vergleich mit den wesentlich besseren kalorimetrischen Daten war es möglich, die Resultate der Gleichgewichtsmessungen zu beurteilen; vorher gab es kein Kriterium, an Hand dessen man aus divergierenden Messergebnissen den wahrscheinlichsten Wert auswählen konnte.

Es ergab sich, dass EMK-Messungen zwar bessere Ergebnisse liefern als Dampfdruckmessungen, jedoch liegt der Fehler der Mischungswärmen H^M aus EMK-Bestimmungen über 10%. Dies hat seinen Grund darin, dass die Mischungswärmen als kleine Differenzen zweier grosser, aber nicht genauer Zahlen, der Freien Enthalpie und des Entropiegliedes resultieren.

Die Dampfdruckmessungen liefern offenbar noch ungenauere Resultate; im allgemeinen treten Abweichungen bis zu 30% gegenüber den kalorimetrisch bestimmten Werten auf.

Bei Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser Arbeit und den entsprechenden Gleichgewichtswerten von Quecksilbersystemen stellten wir bei den Dampfdruckmessungen Abweichungen von +30% und -15% fest; EMK-Messungen an Quecksilbersystemen bei höheren Temperaturen liegen nicht vor.

IV. Die Messergebnisse

1. Das System Zink-Quecksilber

Wir konnten mit unseren Methoden nicht den ganzen Konzentrationsbereich dieses Systems erfassen, da der Schmelzpunkt des reinen Zinks mit 419°C um 62°C über dem Siedepunkt von Quecksilber mit 357°C liegt. Deshalb untersuchten wir nur die Legierungen, deren Schmelzpunkt unterhalb unserer Arbeitstemperatur von 335°C lag.

Bei unseren Messungen lösten wir festes Zink in Quecksilber auf: Wir befestigten am Glasrührer das feste Zink und erreichten dadurch, dass sich das Zink nach Eintauchen in Quecksilber zu Beginn des - endothermen - Mischungsvorgangs rasch auflöste. Wird das Zink nicht ganz in das Quecksilber eingetaucht und dort bis zur völligen Auflösung festgehalten, so schwimmen die leichteren Zinkstückchen auf dem Quecksilber und lösen sich nur langsam auf. Während der ganzen Messung wurde die Mischung durch einen Motor kräftig gerührt, um eine gute Durchmischung der beiden Metalle zu gewährleisten. Zusätzliche Rührwärme, die die Messergebnisse verfälscht hätte, trat nicht auf, wie Blindversuche ergaben.

Zur Ermittlung der Mischungswärme wurde von der gemessenen Wärmetönung der Anteil der Schmelzwärme ($1,72 \text{ Kcal/g-Atom}^{21}$) abgezogen. Da dieser

Anteil der Schmelzwärme aber in dem vorliegenden Fall etwa das 10fache der Mischungswärme ausmacht, waren hier relativ grosse Streuungen nicht zu vermeiden. Der Absolutwert der Mischungswärme und damit auch der ξ -Werte ist unsicherer als bei unseren anderen Messungen, da die Werte als kleine Differenzen zweier grosser Zahlen resultieren, von denen eine, der Wert für die Schmelzwärme, nur unsicher bekannt ist.

Wir bestimmten die Mischungswärmen bei 335°C durch 13 Messungen zwischen 55 und 95 Atom-% Quecksilber. Mit einem aus 9 Einzelmessungen gemittelten Wasserwert $W = 8,836 \text{ J}/\mu\text{V}$ berechneten wir die Messergebnisse und fassten sie in Tab. 3 zusammen. Die Lage der Messpunkte geht aus Abb. 7 hervor.

Aus den ξ -Werten erhielten wir durch Ausgleichsrechnung:

$$\xi = -55 + 3009x$$

Daraus folgt die Mischungswärme:

$$H^M = -55x + 3064x^2 - 3009x^3$$

Für die partiellen Mischungswärmen erhalten wir:

$$H_{\text{Zn}}^M = -3064x^2 + 6018x^3$$

$$H_{\text{Hg}}^M = -55 + 6128x - 12091x^2 + 6018x^3$$

Tabelle 3

Experimentell ermittelte Mischungswärmen H^M und ξ -Werte in J/g-Atom bei 335°C

x (Hg)	g-Atom	Ldz - H^s	H^M	ξ
0,5499	0,3339	142,3	426	1721
0,5671	0,3516	131,6	374	1524
0,6082	0,3284	136,7	416	1747
0,6385	0,3331	140,7	422	1830
0,7036	0,3314	148,2	447	2144
0,7527	0,3282	131,3	400	2149
0,7581	0,3327	121,8	366	1995
0,8047	0,3327	123,8	372	2368
0,8446	0,3374	113,6	337	2565
0,8987	0,3289	82,6	251	2759
0,9291	0,3332	52,5	158	2392
0,9467	0,3359	46,8	139	2764
0,9484	0,3314	43,7	132	2692

Abb. 7: Zn - Hg

Mischungswärme und ξ -Kurve (335°C)

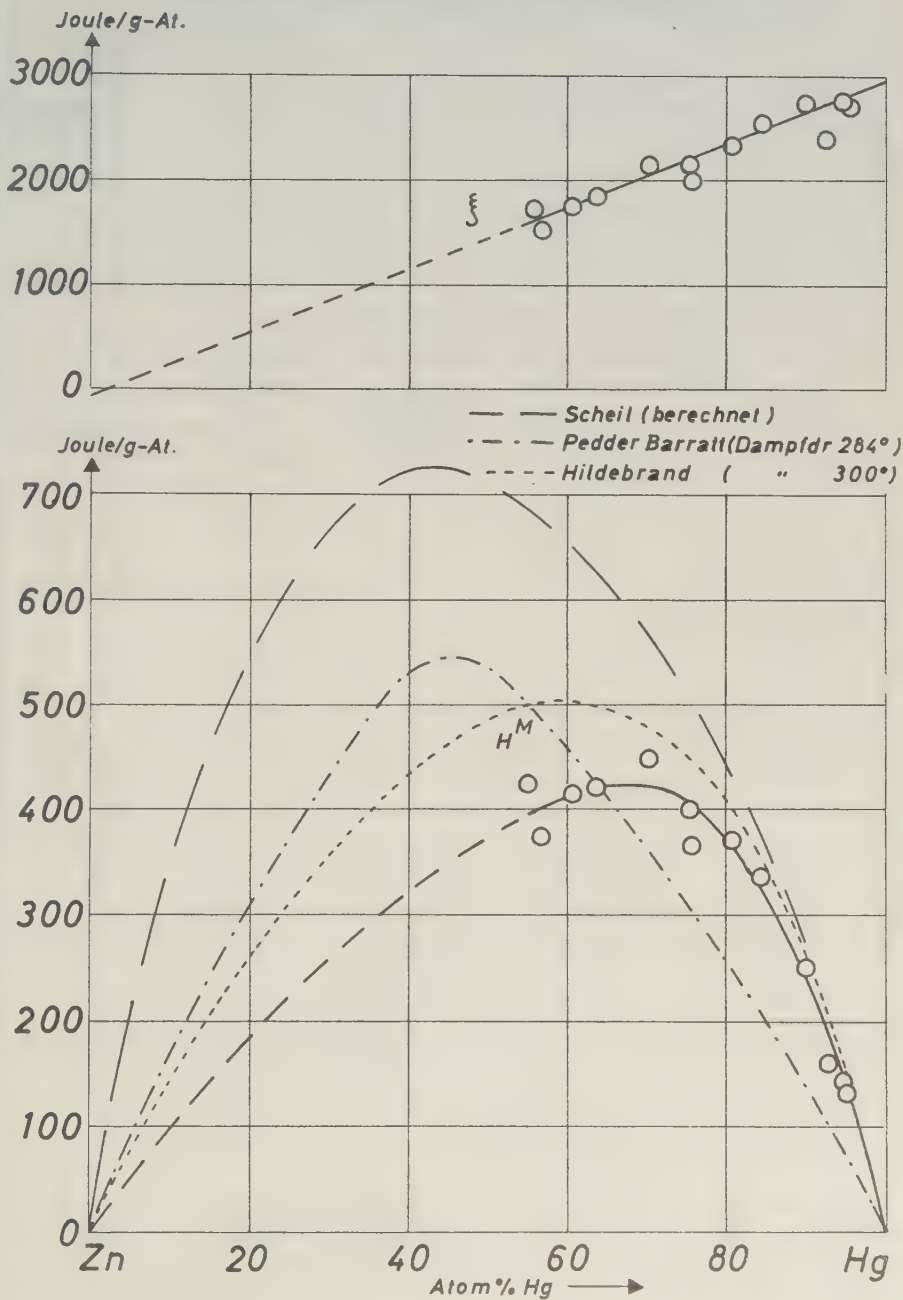
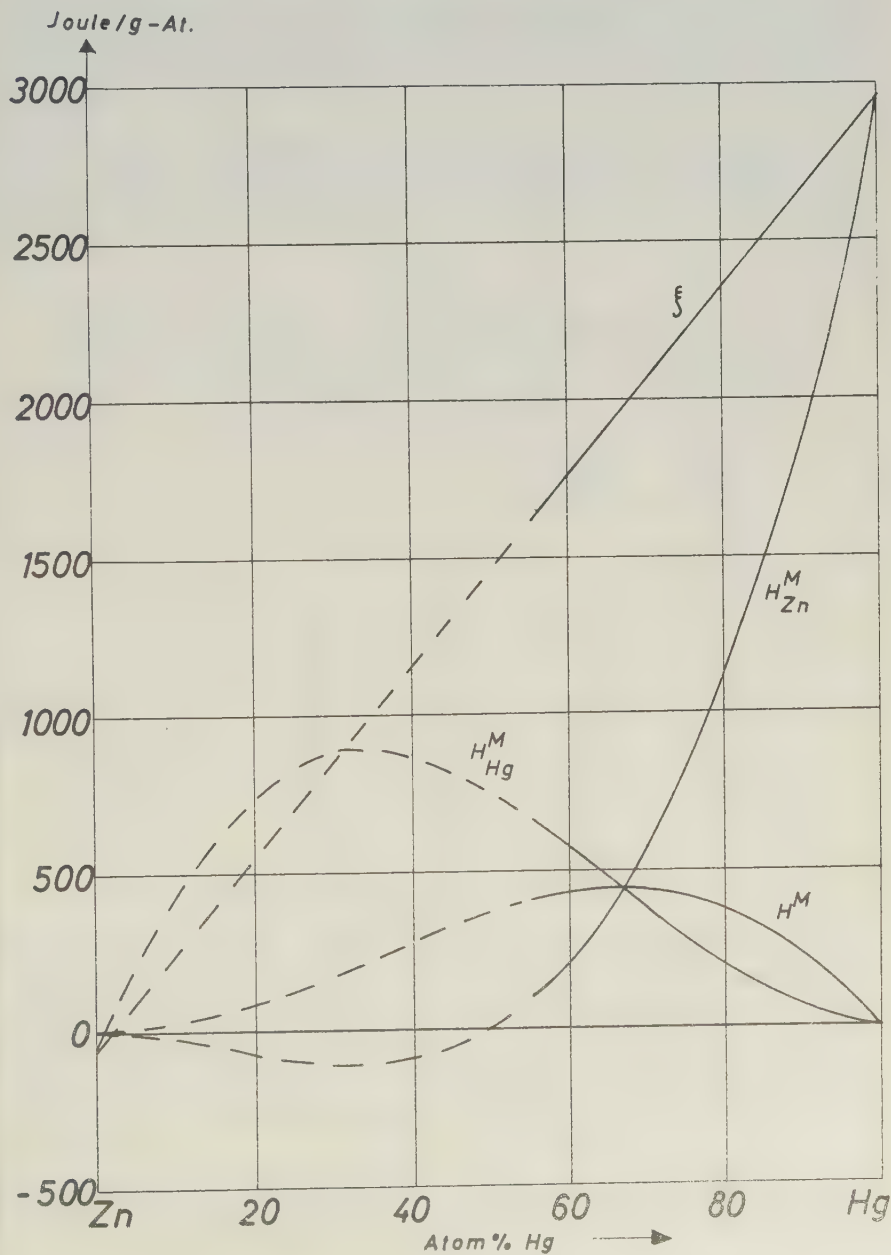


Abb. 8: Zn-Hg

Partielle Mischungswärmen (335°C)



Diese Werte wurden berechnet mit einer Schmelzwärme von $H^S = 1,72 \text{ kcal/g-Atom} = 110,124 \text{ J/g}$ und einem Wasserwert $W = 8,836 \text{ J/}\mu\text{V}$.

Aus den Gleichungen (s. S. 24) berechneten wir die äquidistanten Werte und fassen sie in Tab. 4 zusammen; Abb. 8 zeigt die entsprechenden Kurven, deren gestrichelt gezeichneten Teile zwischen $x = 0$ und $x = 0,55$ graphisch extrapoliert sind.

Die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 0$ ist mit -55 J/g-Atom um 3009 J negativer als die erste partielle Mischungswärme des Zink bei $x = 1$ mit 2954 J/g-Atom .

Tabelle 4

Äquidistante, ausgeglichene Werte der Mischungswärme, der ξ -Funktion und der partiellen Mischungswärmen im System Zink-Quecksilber bei 335°C in J/g-Atom

$x (\text{Hg})$	H^M	ξ	H_{Zn}^M	H_{Hg}^M
0	0	- 55	0	-55
0,1	22	246	-25	443
0,2	88	547	-75	735
0,3	178	848	-113	858
0,4	276	1149	-105	847
0,5	362	1450	- 13	738
0,6	420	1750	197	569
0,7	431	2051	563	374
0,8	376	2352	1120	190
0,9	239	2653	1905	54
1,0	0	2954	2954	0

Hildebrand ²⁴⁾ und Pedder u. Barratt ²⁵⁾ führten im System Zink-Quecksilber Dampfdruckmessungen aus. Da die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen erfahrungsgemäss auf 30% unsicher sind, entspricht die Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen den Erwartungen. Scheil ²⁶⁾ berechnete auf Grund des Zustandsdiagramms Werte für H^M , deren Maximum ca. 70% höher als das unserer Kurve liegt. Wir haben die Messergebnisse dieser drei Autoren zum Vergleich in Abb. 7 miteingezeichnet.

Bei 25°C wurden von Crenshaw ²⁷⁾ EMK-Messungen ausgeführt, die aber wegen der niedrigen Arbeitstemperatur für einen Vergleich nicht in Frage kommen.

2. Das System Cadmium-Quecksilber

In diesem System wurden zwischen 7 und 90 Atom-% Quecksilber neun Bestimmungen der Mischungswärmen bei 330°C vorgenommen, die im wesentlichen die Ergebnisse von E. Müller ¹⁷⁾ bestätigten, darüberhinaus aber ergaben, dass die ξ -Kurve zwischen $x = 0$ und $x = 0,5$ einen annähernd horizontalen Verlauf zeigt.

Als Metalle verwendeten wir bei unseren Messungen Cadmium in Stangen von Fa. Riedel de Haen und durch Destillation gereinigtes Quecksilber. Die Messergebnisse sind in Tab. 5 aufgezeigt und in Abb. 9 graphisch dargestellt; (die Messpunkte Müllers sind mit M gekennzeichnet).

Tabelle 5

Experimentell ermittelte Mischungswärmen in J g-Atom bei 330°C
im System Cadmium-Quecksilber

x (Hg)	Einwaage g-Atom	L dz	H ^M	ξ
0,0784	0,3309	-228	- 690	- 9543
0,0988	0,3320	-281	- 845	- 9495
0,1475	0,3308	-400	-1210	- 9626
0,2011	0,3319	-510	-1538	- 9574
0,3009	0,3348	-703	-2100	- 9981
0,4013	0,3334	-809	-2428	-10104
0,4901	0,3295	-840	-2548	-10198
0,8448	0,3348	-366	-1092	- 8326
0,8980	0,3348	-256	- 764	- 8345

Die Ausgleichsrechnung liefert uns die Funktion:

$$\xi = -9369 - 1443x - 4663x^2 + 8829x^3$$

Daraus folgt die Mischungswärme zu:

$$H^M = -9369x + 7926x^2 - 3220x^3 + 13492x^4 - 8829x^5$$

Die Gleichungen für die partiellen Mischungswärmen lauten:

$$H_{Cd}^M = -7926x^2 + 6440x^3 - 40477x^4 + 35316x^5$$

$$H_{Hg}^M = -9369 + 15851x - 17586x^2 + 60410x^3 - 84622x^4 + 35316x^5$$

Abb. 9: Cd-Hg

Mischungswärmen und ξ -Kurve (330°C)

Cd 20 40 Atom% Hg 60 80 Hg

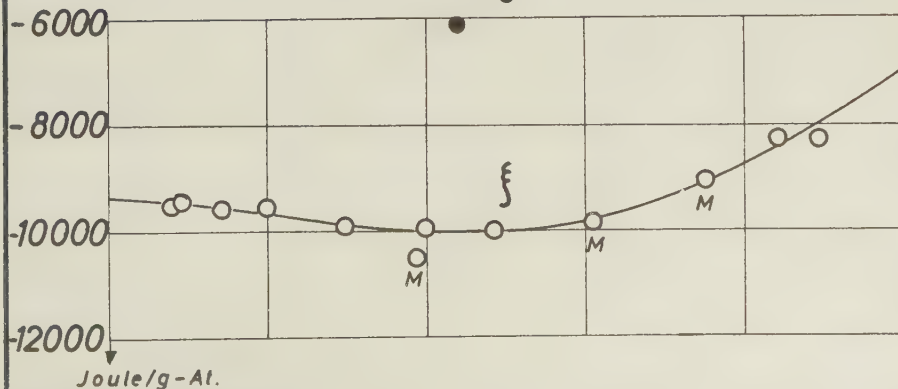
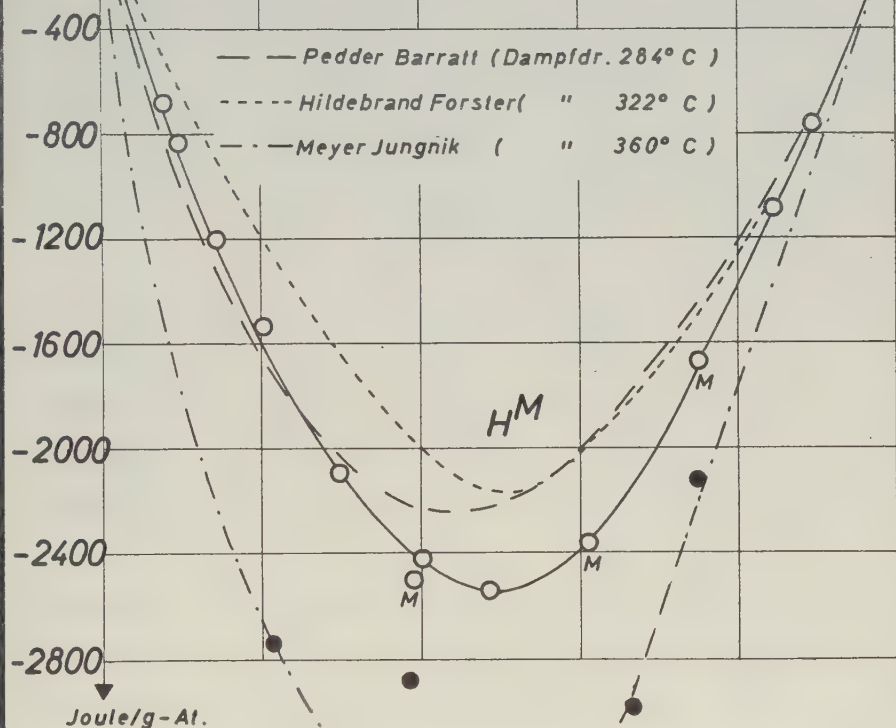
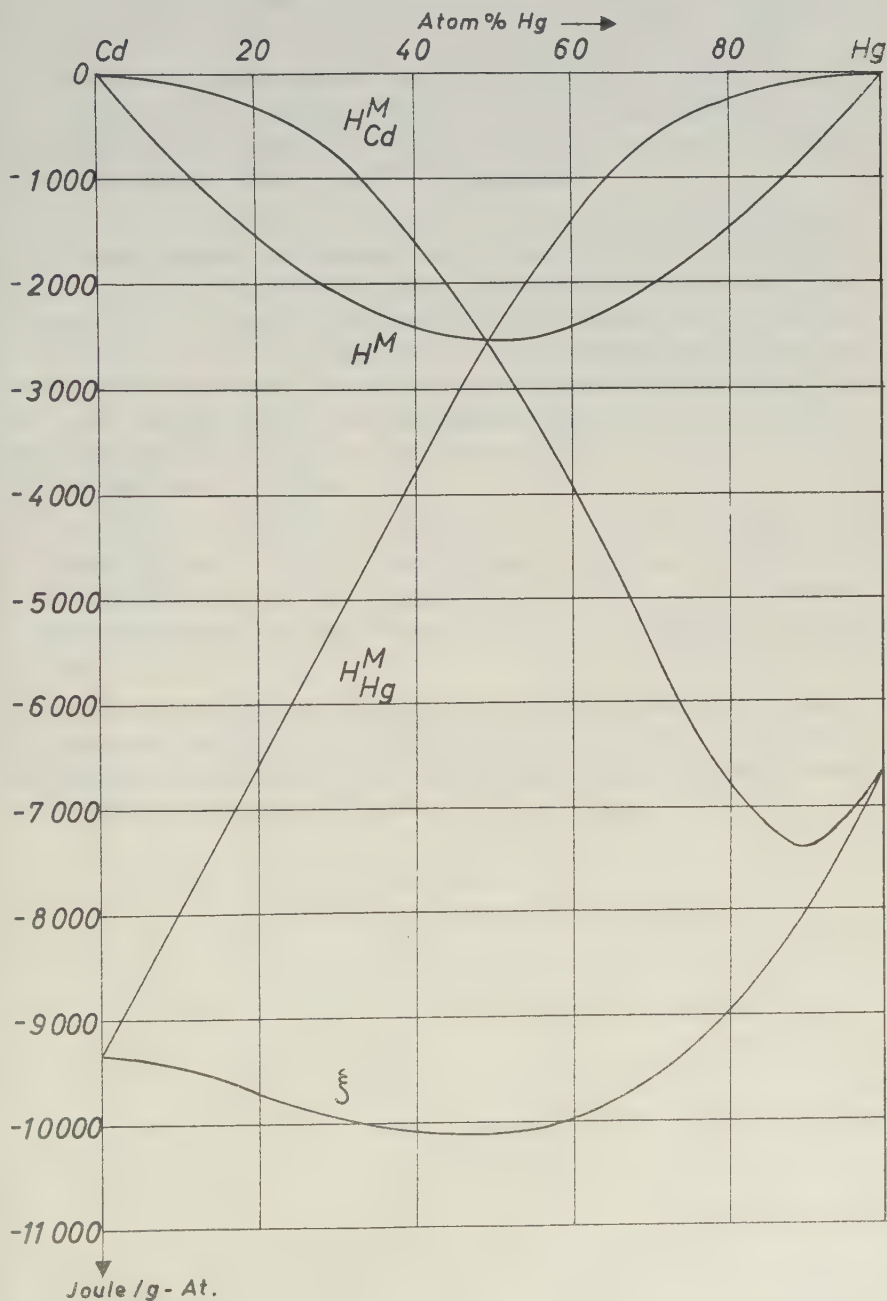


Abb. 10: Cd-Hg
 Partielle Mischungswärmen (330°C)



Die diesen Gleichungen genügenden äquidistanten Werte trugen wir in Tab. 6 auf. Abb. 10 zeigt die berechneten Werte in J/g-Atom für ξ , H^M , H_{Cd}^M und H_{Hg}^M .

Das Maximum der Mischungswärme ergibt sich zu -2538,7 J/g-Atom bei $x = 0,4948$. Die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers ist bei $x = 0$ mit -9369 J/g-Atom um 2722 J negativer als die erste partielle Mischungswärme des Cadmium bei $x = 1$ mit -6647 J/g-Atom.

Im System Cadmium-Quecksilber führten drei Autoren nach jeweils verschiedenen Methoden Dampfdruckmessungen aus; Hildebrand, Forster und Beebe ²⁸⁾ arbeiteten nach einem statischen Verfahren, während Pedder und Barratt ²⁵⁾ die Dampfdrucke und daraus die Aktivitäten nach der Mitführungsmethode bestimmten. Die Werte der in Abb. 9 eingezeichneten Kurven entnehmen wir der "Thermochemie der Legierungen" von Weibke und Kubaschewski ⁴⁾, da in den Originalarbeiten die Ergebnisse nicht auf Mischungswärmen ausgewertet waren. Die Abweichungen dieser beiden Kurven von unseren Werten betragen im Maximum der Mischungswärme ca. -15%.

Meyer-Jungnick ³⁰⁾ bestimmte die Dampfdrucke von Cadmiumamalgamen nach der Umlaufmethode und mass auch die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten, so dass eine Berechnung der Mischungswärmen H^M möglich war; die Werte sind in Abb. 9 aufgetragen. Sie liegen im Maximum ca. 30% negativer als unsere Ergebnisse.

Ausserdem wurden Cadmiumamalgame von verschiedenen Autoren ^{4 29)} bei Raumtemperatur untersucht; wir verzichten auf einen Vergleich, da von diesen Untersuchungen wegen der niedrigen Arbeitstemperatur nur in kleinen Konzentrationsbereichen Ergebnisse vorliegen.

Tabelle 6

Äquidistante, ausgeglichene Werte der Mischungswärme, der ξ -Funktion und der partiellen Mischungswärmen im System Cadmium-Quecksilber bei 330°C in J g-Atom

x (Hg)	H^M	ξ	H_{Cd}^M	H_{Hg}^M
0,0	0	- 9369	0	-9369
0,1	- 860	- 9421	- 77	-7908
0,2	-1564	- 9774	- 319	-6543
0,3	-2097	- 9983	- 782	-5165
0,4	-2433	-10127	-1525	-3767
0,5	-2538	-10155	-2603	-2474
0,6	-2402	-10007	-3962	-1361
0,7	-2024	- 9636	-5458	- 552
0,8	-1440	- 8988	-6776	- 296
0,9	- 721	- 8009	-7428	- 24
1,0	0	- 6647	-6647	0

Die Messungen wurden mit einem Wasserwert $W = 9,397 \text{ J}/\mu\text{V}$ berechnet.

In die Ausgleichsrechnung zur Ermittlung der ξ -Funktion wurden die Werte von Müller miteinbezogen.

3. Das System Quecksilber-Indium

Wir bestimmten in diesem System die Mischungswärmen bei 200°C durch vierzehn Messungen im Bereich von 5 bis 95 Atom-% Quecksilber mit durch Destillation gereinigtem Quecksilber und Indium mit einer Reinheit von 99,9%. Von zwei orientierenden Messpunkten, die Müller ¹⁷⁾ bestimmte, weicht der eine bei 68,25 Atom-% Indium etwas stärker ab, da für diese Messung nur eine Gesamteinwaage von 0,17 g-Atom verwendet worden war. Zur Berechnung unserer Resultate verwendeten wir einen Wasserwert von $W = 9,974 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tab. 7 und Abb. 11 aufgetragen. Wie aus Abb. 11 ersichtlich, ist der Verlauf der ξ -Kurve zunächst linear, während bei $x > 0,55$ ξ nach positiveren Werten ansteigt.

Tabelle 7

Messergebnisse im System Quecksilber-Indium: Mischungswärmen H^M
und ξ -Werte in J/g-Atom bei 200°C

x (In)	g-Atom	L dz	H^M	ξ
0,0503	0,3337	-153	- 458	-9597
0,1014	0,3350	-286	- 855	-9381
0,2011	0,3329	-495	-1486	-9252
0,3013	0,3320	-635	-1912	-9082
0,4001	0,3335	-722	-2165	-9021
0,4011	0,3338	-716	-2150	-8949
0,5023	0,3331	-733	-2199	-8797
0,6032	0,3343	-690	-2065	-8627
0,6990	0,3335	-589	-1767	-8398
0,7507	0,3333	-508	-1524	-8141
0,8023	0,3331	-430	-1291	-8137
0,8520	0,3333	-341	-1023	-8110
0,8998	0,3323	-232	- 698	-7741
0,9498	0,3334	-123	- 369	-7649

Wasserwert: $W = 9,974 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Es wurde bereits früher gezeigt ¹⁾, dass sich dieser Verlauf am besten durch die Aufspaltung der Kurve in zwei Anteile, einen linearen und einen exponentiellen beschreiben lässt:

$$\xi = \xi_L + \xi_E = a + bx + c \exp. gx$$

Der linearen Funktion ξ_L wird also bei höheren x-Werten die exponentiell ansteigende Funktion ξ_E überlagert.

Die Ausgleichsrechnung liefert uns aus diesem Ansatz die Gleichung:

$$\xi = -9546 + 1481x + 4,78 e^{4,84x}$$

Daraus erhalten wir die Mischungswärme:

$$H^M = -9546x + 11027x^2 - 1481x^3 + (x-x^2) 4,78 e^{4,84x}$$

Die partiellen Mischungswärmen sind:

$$H_{\text{Hg}}^{\text{M}} = -11027x^2 + 2961x^3 + 4,78 e^{4,84x} x(-3,8x + 4,8x^2)$$

$$H_{\text{In}}^{\text{M}} = -9546 + 22054x - 15468x^2 + 2961x^3 + 4,78 e^{4,84x} (1-x)(1 + 3,8x - 4,8x^2)$$

Aus diesen Gleichungen errechneten wir äquidistante, ausgeglichene Werte und fassten sie in Tab. 8 zusammen. Abb. 12 zeigt die graphische Darstellung der Funktionen.

Die erste partielle Mischungswärme des Indiums ist bei $x = 0$ mit -9546 J/g-Atom um 2085 J negativer als die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 1$ mit -7461 J/g-Atom .

Im System Quecksilber-Indium wurden von Kleppa ³¹⁾ einige Messungen der Mischungswärmen ausgeführt. Dessen Ergebnisse, die wir als volle Kreise in unsere Abb. mit eingetragen haben, stimmen mit unseren Resultaten auf $1,5\%$, also innerhalb der Fehlergrenzen überein. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung der mit zwei verschiedenen Apparaturen bestimmten Werte zeigt die Zuverlässigkeit der Methode und beweist die Überlegenheit elektrisch eichbarer Hochtemperaturkalorimeter über alle anderen Messanordnungen, da bei Vergleich kalorimetrischer Messungen mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, z.B. EMK- oder Dampfdruckbestimmungen, immer grössere Abweichungen zu beobachten sind.

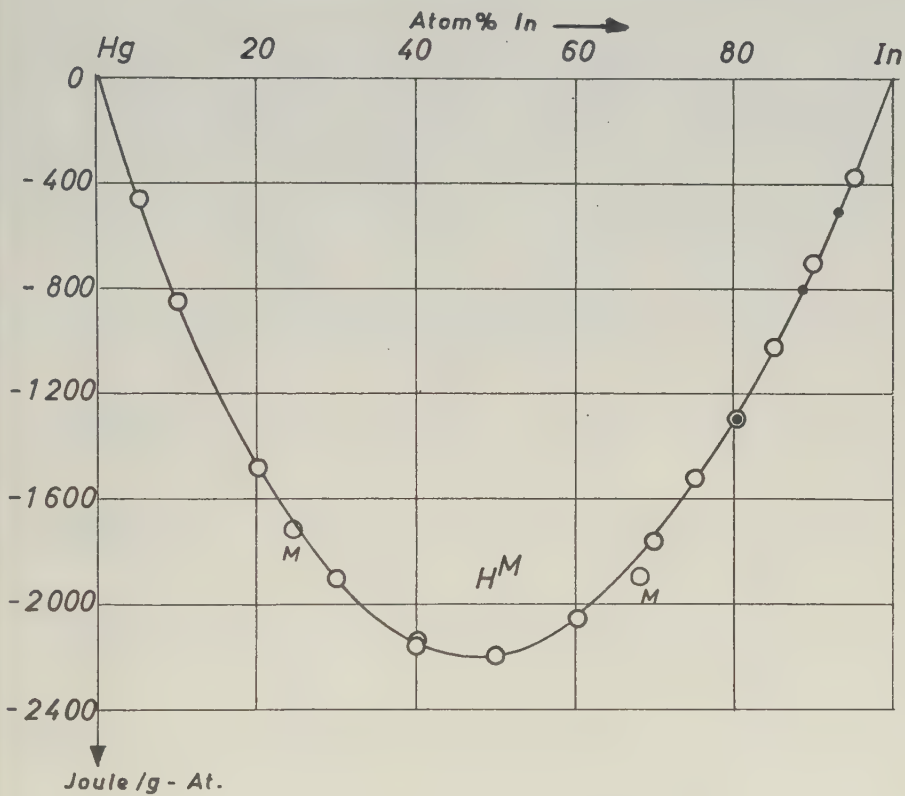
Tabelle 8

Äquidistante, ausgeglichene Werte der Mischungswärme, der ξ -Funktion und der partiellen Mischungswärmen in J/g-Atom vom System Quecksilber-Indium bei 200°C

$x (\text{In})$	H^{M}	ξ_{L}	ξ_{E}	$\xi_{\text{L}} + \xi_{\text{E}}$	H_{Hg}^{M}	H_{In}^{M}
0,0	0	-9546	Unter	-9546	0	-9546
0,1	- 845	-9398	1%	-9398	- 108	-7484
0,2	-1478	-9250	von	-9250	- 419	-5708
0,3	-1907	-9102	ξ_{L}	-9102	- 917	-4218
0,4	-2141	-8954		-8954	-1585	-2976
0,5	-2188	-8806		-8806	-2405	-1971
0,6	-2057	-8658	87	-8571	-3359	-1189
0,7	-1757	-8510	142	-8368	-4418	- 617
0,8	-1301	-8362	229	-8133	-5535	- 243
0,9	- 706	-8214	374	-7840	-6616	- 49
1,0	0	-8066	605	-7461	-7461	0

Abb. 11: Hg-In

Mischungswärmen und ξ -Kurve (200°C)



• Kleppa 160°C

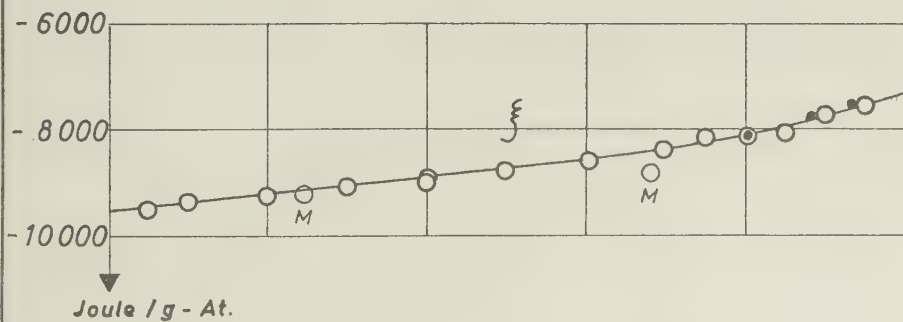
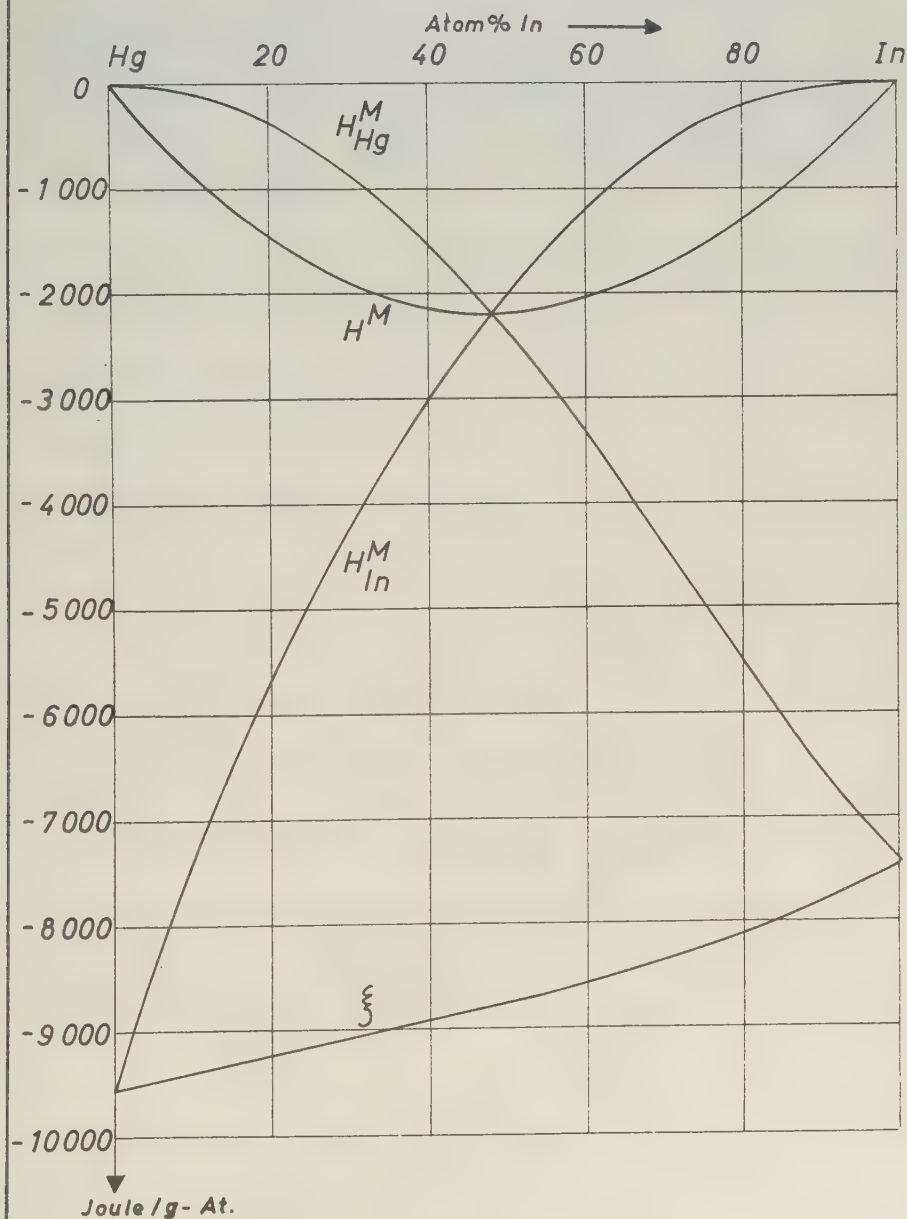


Abb. 12: Hg-In

Partielle Mischungswärmen (200°C)



Kleppa führte in diesem System auch Dichtemessungen aus ³¹). Bei höheren Temperaturen liegen jedoch nur einige orientierende Messpunkte vor, die ergeben, dass die Volumenänderung bei 155-160°C ca. 0,1-0,2 cm³/Mol betragen.

4. Das System Quecksilber-Zinn

In diesem System führten wir im Bereich zwischen 5 und 95 Atom-% Zinn fünfzehn Messungen der Mischungswärmen bei 250°C aus. Der Mischungsvorgang verlief endotherm. Ein Teil der Proben bestand aus 0,33 g-Atom Gesamteinwaage, während wir für die übrigen Messungen Proben mit einer Gesamteinwaage von 0,5 g-Atom verwendeten.

Die Ergebnisse der mit verschiedenen Einwaagen ausgeführten Untersuchungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Tab. 9 (s. S. 32) und Abb. 13 zeigen die Resultate unserer Messungen.

Die Gleichung für die ξ -Werte lautet:

$$\xi = 5601 - 7178x + 7769x^2 - 3481x^3$$

Somit erhalten wir für die Mischungswärmen:

$$H^M = 5601x - 12779x^2 + 14947x^3 - 11250x^4 + 3481x^5$$

Für die partiellen Mischungswärmen gelten die Gleichungen:

$$H_{\text{Hg}}^M = 12779x^2 - 29893x^3 + 33750x^4 - 13926x^5$$

$$H_{\text{Sn}}^M = 5601 - 25557x + 57618x^2 - 74893x^3 + 51157x^4 - 13926x^5$$

Aus diesen Formeln berechneten wir die äquidistanten, ausgeglichenen Werte, trugen sie in Tab. 10 auf und stellten sie in Abb. 14 graphisch dar.

Das Maximum der Mischungswärme beträgt bei $x = 0,4174\ 901$ J/g-Atom. Die erste partielle Mischungswärme des Zinns ist bei unendlicher Verdünnung von Zinn mit 5601 J/g-Atom um 2891 J positiver als die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 1$ mit 2710 J/g-Atom.

Tabelle 9

Experimentell bestimmte Mischungswärmen und ξ -Werte in J/g-Atom
bei 250°C im System Quecksilber-Zinn

s (Sn)	Einwaage g-Atom	L dz	H ^M	ξ
0,0499	0,3335	78	248	5225
0,0822	0,3329	128	383	5081
0,1068	0,4610	219	474	4973
0,1511	0,4911	295	600	4678
0,1908	0,4935	337	682	4419
0,2020	0,4788	346	723	4483
0,2678	0,3321	269	813	4145
0,3543	0,5274	469	889	3887
0,4337	0,3330	296	889	3620
0,5039	0,4850	433	892	3607
0,5697	0,4094	343	836	3412
0,6506	0,3337	244	732	3227
0,7481	0,3900	228	545	3102
0,8869	0,5119	145	283	2824
0,9467	0,3333	49	146	2895

Die Wasserwerte betrugen:

Bei 0,33 g-Atom Gesamteinwaage $W = 9,617 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Bei 0,5 g-Atom Gesamteinwaage $W = 9,597 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Der höhere Wasserwert bei der geringeren Einwaage erklärt sich durch die Verwendung verschiedener Glasbecher.

Kawakami ³²⁾ erhielt aus kalorimetrischen Messungen bei 250°C am System Quecksilber-Zinn endotherme Mischungswärmen, deren Maximum ebenso wie bei unseren Werten etwa auf die quecksilberreiche Seite des Konzentrationsgebietes verschoben ist, also nicht symmetrisch zu $x = 0,5$ liegt. Die Resultate Kawakamis stimmen mit unseren auf ca. 10% überein, während bei Vergleich mit den Ergebnissen von Hildebrand, Forster u. Beebe ²⁸⁾ (aus Dampfdruckmessungen bei 324°C) Abweichungen bis zu 20% beobachtet werden können.

Die von Scheil ²⁶⁾ aus dem Zustandsdiagramm berechneten Werte für die Mischungswärmen liegen ebenso wie im System Zink-Quecksilber zu positiv.

Abb. 13: **Hg-Sn**
Mischungswärmen und ξ -Kurve (250 C)

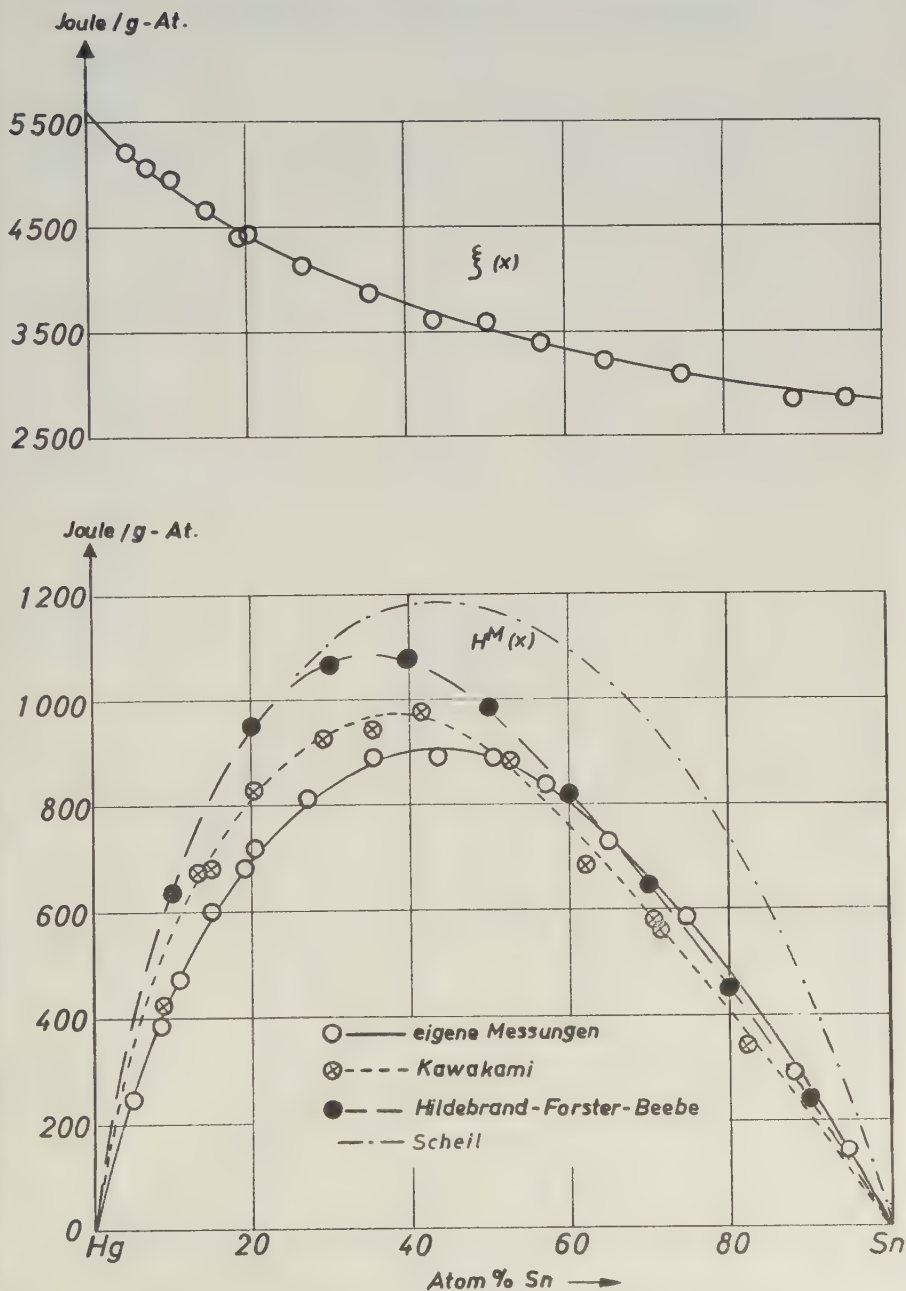
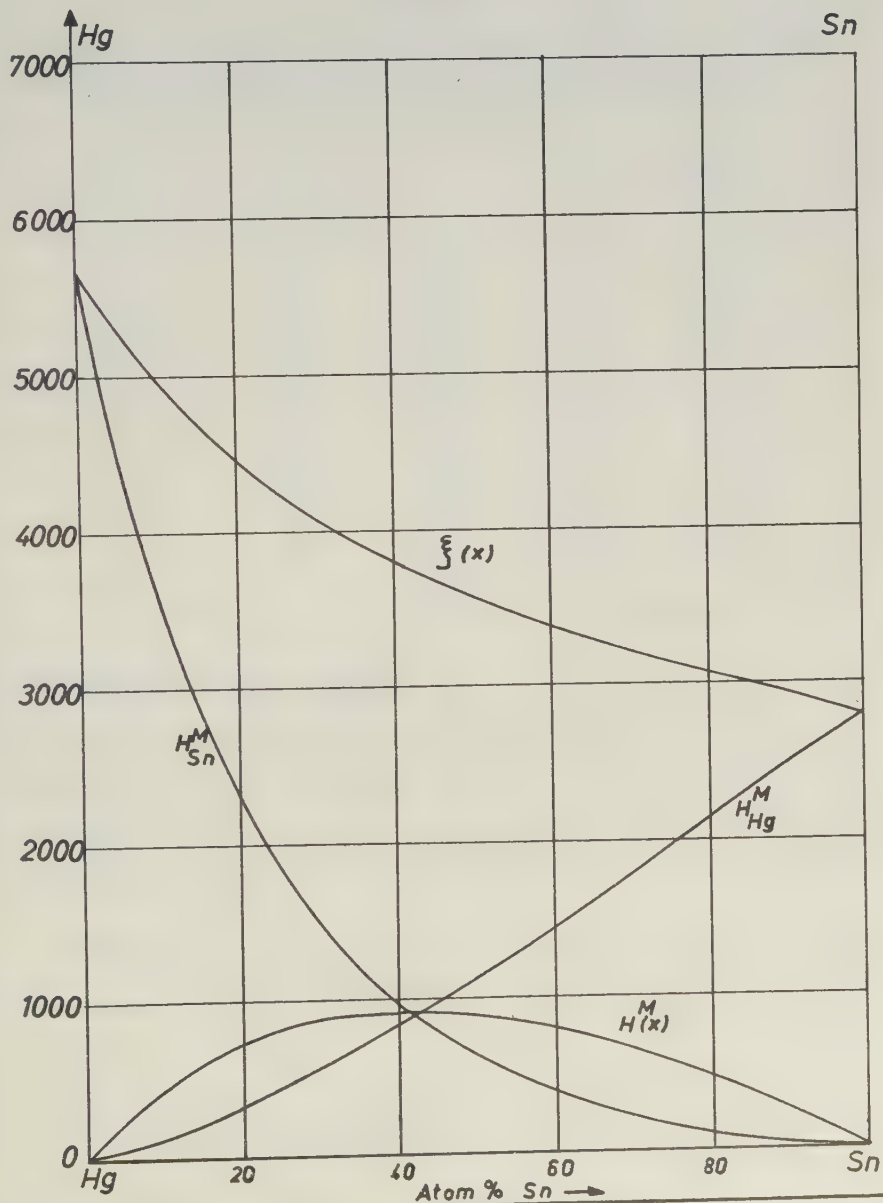


Abb.14: Hg-Sn

Partielle Mischungswärmen (250°)

Joule/g - At.



Die Ergebnisse der genannten Autoren trugen wir in Abb. 13 ein. Auffallend ist bei allen Kurven die asymmetrische Lage der Maxima der Mischungswärmen.

Tabelle 10

Äquidistante, ausgeglichene Werte der Mischungswärme H^M , der ξ -Funktion und der partiellen Mischungswärmen im System Quecksilber-Zinn bei 250°C in J/g-Atom

x (Sn)	H^M	ξ	H_{Hg}^M	H_{Sn}^M
0,0	0	5601	0	5601
0,1	446	4957	101	3551
0,2	712	4448	322	2272
0,3	886	4052	584	1479
0,4	902	3750	847	961
0,5	880	3519	1132	627
0,6	801	3339	1435	379
0,7	670	3189	1771	198
0,8	488	3048	2131	74
0,9	261	2895	2479	14
1,0	0	2710	2710	0

5. Das System Quecksilber-Thallium

Die Messanordnung mit Oxydationsschutzrohr vermindert zwar die Genauigkeit etwas, jedoch ist dieser Fehler wesentlich geringer, als die durch Oxydation der Proben hervorgerufene Unsicherheit der Ergebnisse. Da besonders Thallium an Luft sehr leicht oxydiert, erwies sich in diesem System das Oxydationsschutzrohr als ausserordentlich vorteilhaft und ermöglichte die genaue Bestimmung der Mischungswärmen auf $\pm 2,5\%$.

Wir untersuchten bei 310°C neunzehn verschiedene Zusammensetzungen zwischen 5 und 90 Atom-% Tl. Als Metalle verwendeten wir durch Destillation gereinigtes Quecksilber und Thallium in Stengeln mit dem Reinheitsgrad 99,98% von Fa. Th. Schuchard.

Die Mischungswärmen, die zusammen mit den ξ -Werten in Tab. 11 zusammengefasst sind, berechneten wir mit einem aus elf Messungen gemittelten Wasservwert $W = 8,446 \text{ J}/\mu\text{V}$. Die Lage der Messpunkte ist aus Abb. 15 ersichtlich.

Durch Ausgleichsrechnung erhielten wir die Funktion:

$$\xi = -5168 + 11783x - 11529x^2 + 3620x^3$$

Daraus folgt die Mischungswärme:

$$H^M = -5168x + 16951x^2 - 23312x^3 + 15148x^4 - 3620x^5$$

Für die partiellen Mischungswärmen erhalten wir:

$$H^M_{\text{Hg}} = -16951x^2 + 46623x^3 - 45445x^4 + 14479x^5$$

$$H^M_{\text{Tl}} = -5168 + 33902x - 86886x^2 + 107216x^3 - 63543x^4 + 14479x^5$$

Aus diesen Gleichungen errechneten wir die äquidistanten Werte und fassten sie in Tab. 12 zusammen. Der Verlauf der integralen und partiellen Mischungswärmen sowie der ξ -Kurve geht aus Abb. 16 hervor.

Die erste partielle Mischungswärme des Thalliums ist bei $x = 0$ mit -5168 J/g-Atom um 3874 J negativer als die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 1$ mit -1294 J/g-Atom. Das Maximum der Mischungswärme liegt mit -543 J/g-Atom bei $x = 0,272$.

Hildebrand und Eastman³³⁾ führten am System Quecksilber-Thallium Dampfdruckmessungen bei 327°C aus. Deren Ergebnisse entnahmen wir der "Thermochemie der Legierungen⁴⁾" und trugen sie in Abb. 15 ein. Die Werte weichen am Maximum der Mischungswärme etwa 10% von unseren Resultaten ab und zeigen damit bessere Übereinstimmung, als dies gewöhnlich bei Dampfdruckmessungen zu beobachten ist.

Richards und Mitarb.^{34,35,36)} untersuchten Quecksilber-Thallium-Legierungen durch EMK-Messungen und durch kalorimetrische Bestimmungen. Alle Messungen sind jedoch bei Zimmertemperatur ausgeführt, so dass sie für einen Vergleich mit unseren Werten nicht in Frage kommen.

Weiterhin untersuchten folgende Autoren Quecksilber-Thallium-Systeme: Ölander³⁷⁾ bestimmte die EMK fester Thallium-Amalgame bei Temperaturen zwischen -70° und -10°C . Biltz und Meyer³⁸⁾ bestimmten Lösungswärmen von Thallium und Hg_5Tl_2 in Quecksilber bei 0°C . Kubaschewski³⁹⁾ untersuchte die Schmelzwärme von Hg_2Tl_5 auf kalorimetrischem Wege.

Tabelle 11

Messergebnisse vom System Quecksilber-Thallium.
Mischungswärmen H^M und ξ -Werte bei 310°C in J/g-Atom

x (Tl)	Einwaage g-Atom	L dz	H^M	ξ
0,0514	0,3298	- 78	-236	-4833
0,0522	0,3352	- 73	-216	-4185
0,0832	0,3233	-108	-335	-4396
0,0907	0,3224	-116	-359	-4351
0,1351	0,3428	-144	-420	-3596
0,1973	0,3288	-174	-529	-3341
0,2455	0,3325	-178	-535	-2889
0,2951	0,3290	-175	-532	-2556
0,3519	0,3337	-173	-519	-2277
0,4002	0,3325	-161	-483	-2012
0,4411	0,3335	-161	-481	-1953
0,4941	0,3288	-140	-425	-1700
0,5429	0,3334	-127	-382	-1540
0,5539	0,3316	-128	-386	-1563
0,5988	0,3354	-118	-351	-1462
0,5997	0,3310	-114	-345	-1379
0,6969	0,3272	- 96	-294	-1393
0,8026	0,3334	- 72	-215	-1357
0,9005	0,3363	- 37	-108	-1205

Wasserwert: $W = 8,446 \text{ J}/\mu\text{V}$

Tabelle 12

Äquidistante, ausgeglichene Werte der ξ -Funktion, der integralen und der partiellen Mischungswärmen in J/g-Atom bei 310° vom System Quecksilber-Thallium

x (Tl)	H^M	ξ	H^M_{Hg}	H^M_{Tl}
0,0	0	-5168	0	-5168
0,1	-369	-4102	- 126	-2546
0,2	-519	-3244	- 373	-1103
0,3	-540	-2573	- 600	- 402
0,4	-499	-2068	- 736	- 134
0,5	-427	-1706	- 798	- 55
0,6	-352	-1467	- 795	- 56
0,7	-279	-1328	- 797	- 59
0,8	-203	-1267	- 848	- 42
0,9	-114	-1263	-1009	- 14
1,0	0	-1294	-1294	0

6. Das System Quecksilber-Blei

Die Mischungswärmen wurden in diesem System bei 335°C zwischen 5 und 95 Atom-% Blei durch sechzehn Messungen untersucht. Wir verwendeten dazu Blei in Stangen von Fa. E. Merk und durch Destillation gereinigtes Quecksilber.

Ein von Müller ¹⁷⁾ früher gemessener Punkt zeigt eine etwas grössere Abweichung, jedoch ist eine Einzelbestimmung immer unzuverlässig.

Dieses System zeigt die ausgeprägte Eigenschaft, dass die Mischungswärme zwischen $x = 0$ und $x = 0,77$ positiv (endotherm), von $x = 0,77$ bis $x = 1$ aber negativ (exotherm) ist, ein Effekt, den wir ausser beim System Quecksilber-Blei auch beim System Antimon-Blei ⁸⁾ beobachten konnten, der aber in keiner der anderen von uns untersuchten binären Mischungen auftritt.

Die Messergebnisse haben wir in Tab. 13 zusammengefasst und in Abb. 17 graphisch dargestellt.

Aus diesen Messungen erhielten wir durch Ausgleichsrechnung die Funktion:

$$\xi = 5627 - 11836x + 11065x^2 - 7204x^3$$

Abb. 15: Hg-Tl

Mischungswärme und ξ -Kurve (310°C)

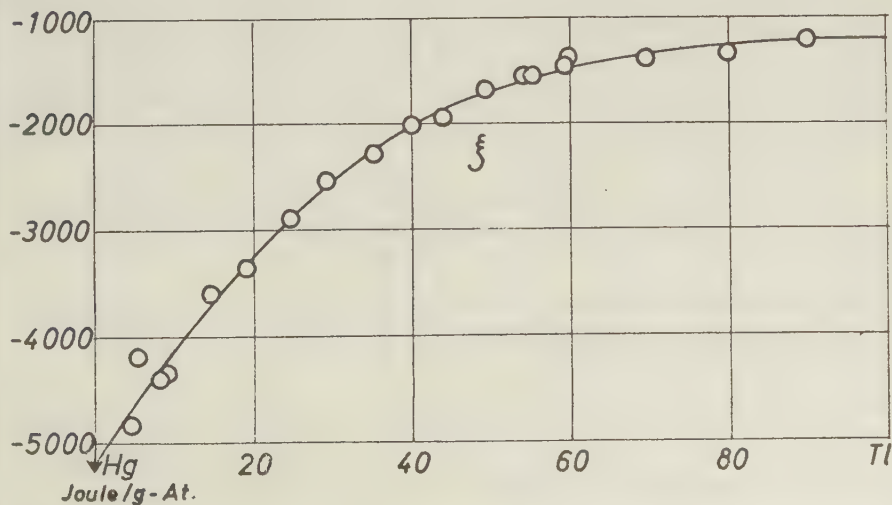
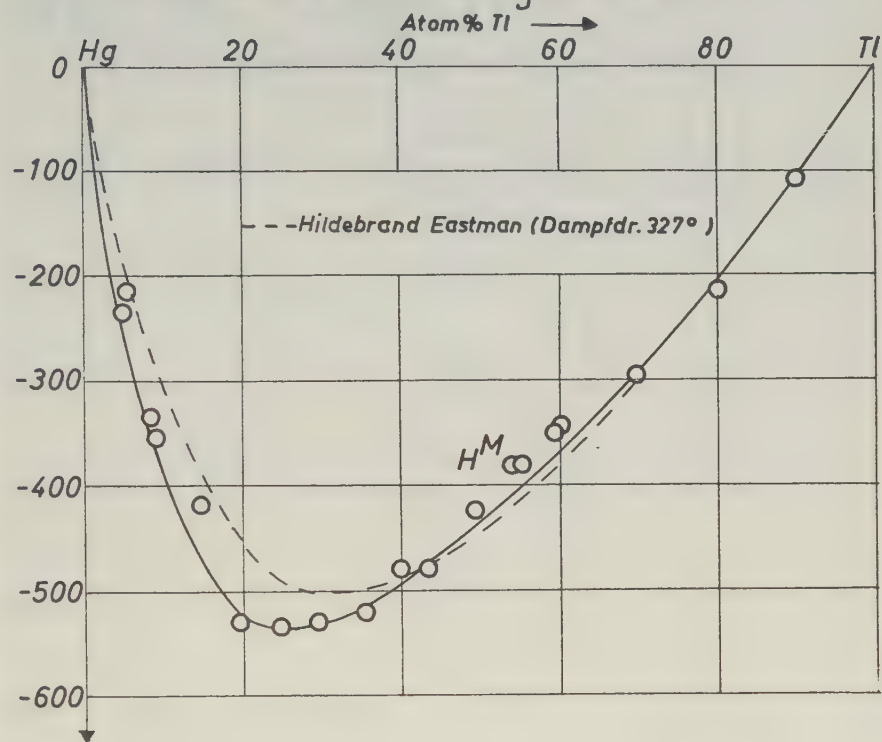
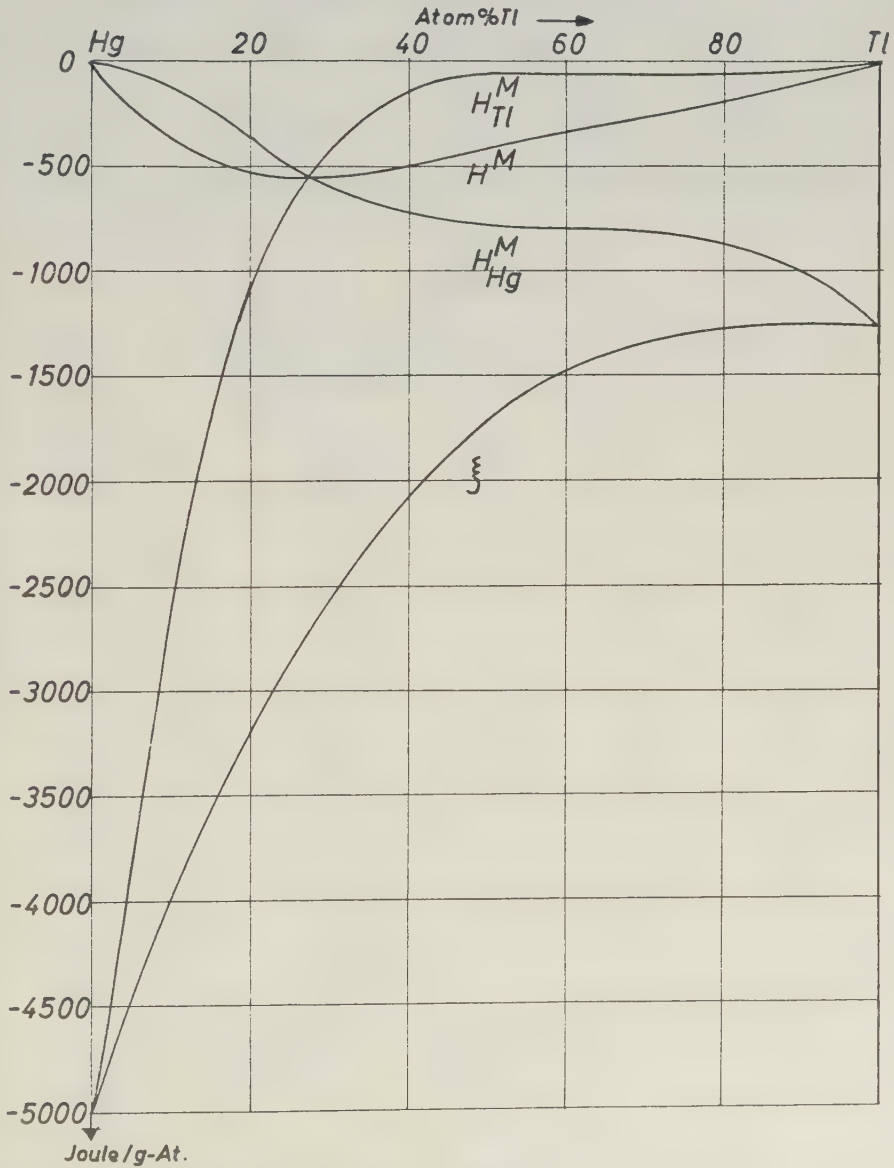


Abb.16: Hg-Tl

Partielle Mischungswärmen (310°C)



Daraus folgt die Mischungswärme:

$$H^M = 5627x - 17462x^2 + 22900x^3 - 18268x^4 + 7204x^5$$

Die Gleichungen für die partiellen Mischungswärmen lauten:

$$H_{Hg}^M = 17462x^2 - 45801x^3 + 54805x^4 - 28814x^5$$

$$H_{Tl}^M = 5627 - 34925x + 86164x^2 - 118874x^3 + 90823x^4 - 28814x^5$$

Die diese Gleichungen genügenden äquidistanten Werte in J/g-Atom trugen wir in Tab. 14 und Abb. 18 auf.

Tabelle 13

Messergebnisse vom System Quecksilber-Blei bei 335°C.
Mischungswärmen und ξ -Werte in J/g-Atom

x (Pb)	Einwaage g-Atom	L dz	H^M	ξ
0,0514	0,3376	85	252	5170
0,0955	0,3337	136	407	4707
0,1453	0,3341	181	541	4354
0,1989	0,3258	177	542	3499
0,2528	0,3375	184	546	2892
0,2935	0,3344	197	589	2840
0,4019	0,3352	172	513	2134
0,4968	0,3348	129	387	1546
0,5764	0,3175	84	264	1081
0,6503	0,3292	60	181	796
0,7041	0,3432	29	84	402
0,8137	0,3297	- 23	- 70	- 459
0,8499	0,3331	- 37	-111	- 869
0,8648	0,2623	- 33	-126	-1076
0,9043	0,3339	- 42	-125	-1449
0,9433	0,3360	- 31	- 93	-1745

Wasserwert: $W = 8,836 \text{ J}/\mu\text{V}$

Das Maximum der Mischungswärme ergibt sich zu 611 J/g-Atom bei $x = 0,2663$, während wir für das Minimum -120 J/g-Atom bei $x = 0,887$ erhalten.

Die erste partielle Mischungswärme des Blei ist bei $x = 0$, also bei unendlicher Verdünnung von Blei, mit 5627 J/g-Atom um 7975 J positiver als die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 1$ mit -2348 J/g-Atom.

Tabelle 14

Äquidistante, ausgeglichene Werte für die ξ -Funktion, die integralen und die partiellen Mischungswärmen in J/g-Atom im System Quecksilber-Blei bei 335°C

x (Pb)	H^M	ξ	H_{Hg}^M	H_{Pb}^M
0,0	0	5627	0	5627
0,1	410	4547	134	2886
0,2	583	3644	411	1273
0,3	604	2877	709	360
0,4	532	2202	962	- 50
0,5	394	1575	1165	- 378
0,6	229	953	1256	- 456
0,7	61	293	1163	- 410
0,8	- 70	- 449	727	- 278
0,9	-118	-1313	- 302	- 98
1,0	0	-2348	-2348	0

Hildebrand, Forster u. Beebe ²⁸⁾ führten in diesem System Dampfdruckmessungen bei 324°C aus. Wir verzichteten darauf, deren Ergebnisse in unsere Abb. 13 miteinzutragen, da sich aus den Messungen der genannten Autoren ein um ca. 100% höherer Wert für das Maximum der Mischungswärme errechnet ⁴⁾. Auch tritt der Vorzeichenwechsel der Mischungswärme bei Hildebrand und Mitarb. nicht auf, was seinen Grund darin haben kann, dass die Arbeitstemperatur von 324°C unterhalb der Schmelztemperatur von Blei mit 327°C liegt, denn die Mischungswärme wechselt ihr Vorzeichen erst bei den bleireichen Zusammensetzungen.

Bei Zimmertemperatur wurden von verschiedenen Autoren Untersuchungen am System Quecksilber-Blei ausgeführt ^{4,29)}, die aber für einen Vergleich nicht in Frage kommen.

Abb. 17: Hg-Pb

Mischungswärme und ξ - Kurve (335°C)

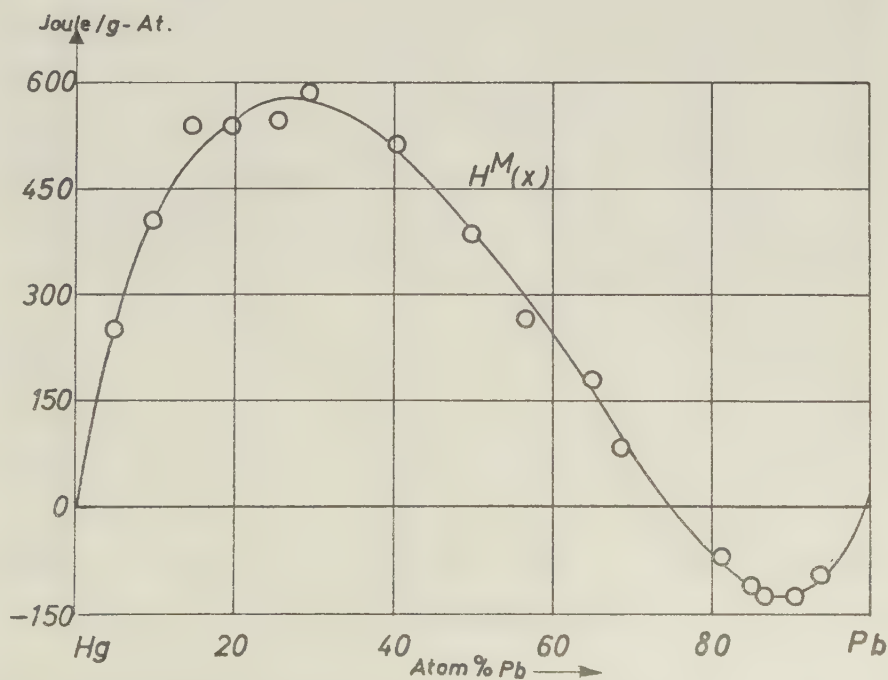
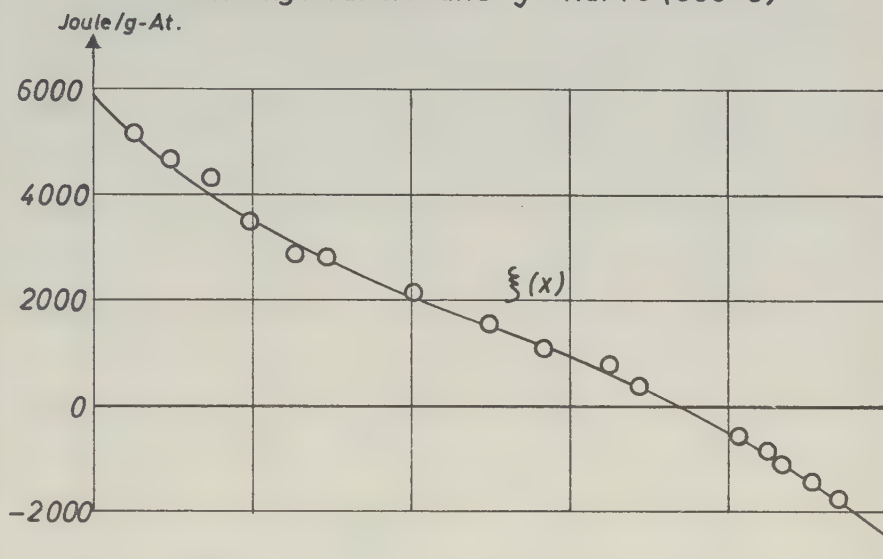
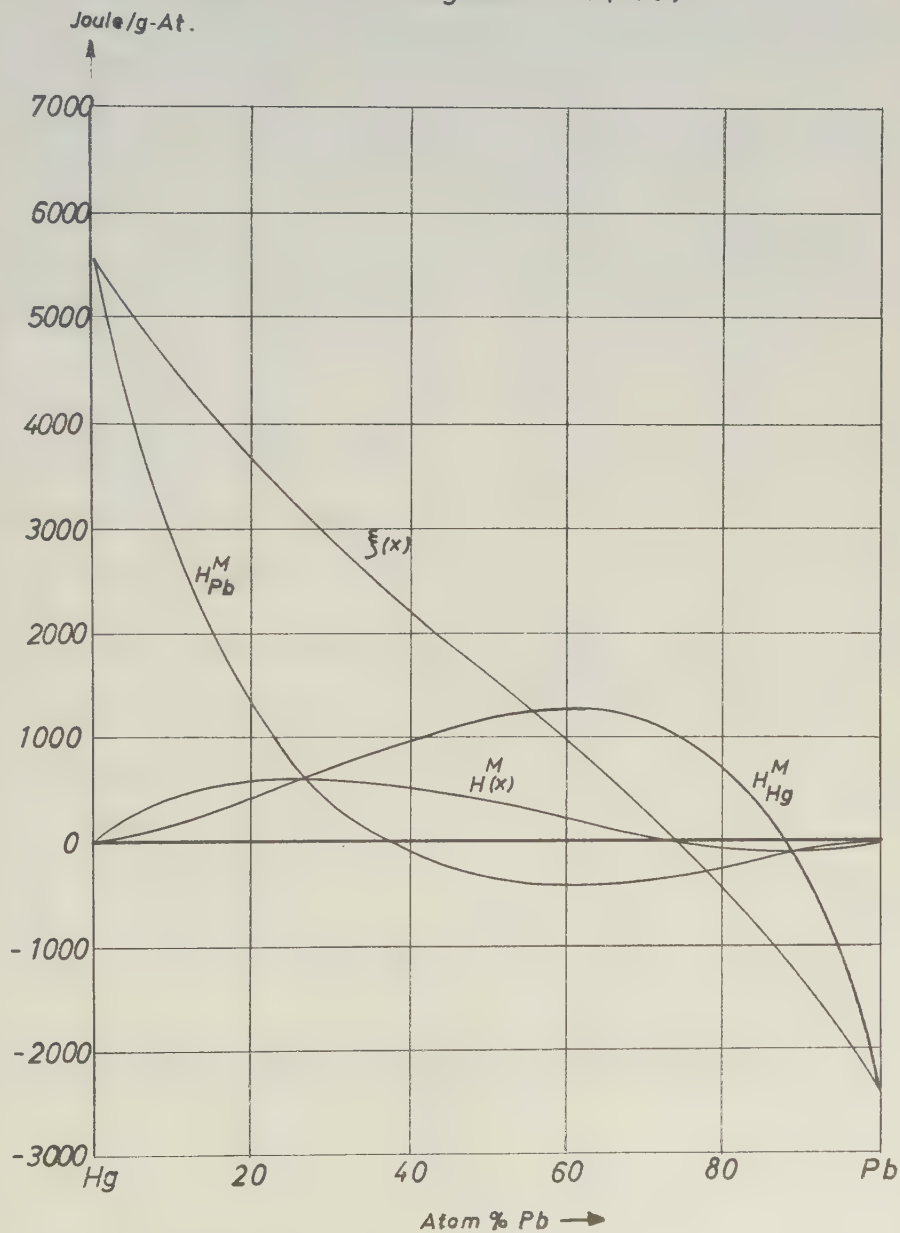


Abb. 18: Hg-Pb

Partielle Mischungswärmen (335°)



7. Das System Quecksilber-Wismut

Die Mischungswärmen wurden im System Quecksilber-Wismut im Bereich von 6 bis 88 Atom-% Wismut durch einundzwanzig Messungen bei 310°C bestimmt und ergaben sich als endotherm. Das zu den Messungen verwendete Wismut bezogen wir als "Bi in Stangen" von Fa. Riedel de Haen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen trugen wir in Tab. 15 auf. Abb. 19 zeigt die Lage der Messpunkte und die sich daraus ergebenden ξ -Werte.

Die Messpunkte näherten wir durch eine Gleichung dritten Grades an. Da diese Funktion aber die Werte zwischen $x = 0,7$ und $x = 1$ nicht richtig wiedergibt (gestrichelter Teil der Kurven in Abb. 20), glichen wir in diesem Bereich die Messpunkte durch eine Gerade aus.

Für $x = 0$ bis $x = 0,7$ gilt:

$$\xi = 3167 - 4507x + 3454x^2 - 274x^3$$

$$H^M = 3167x - 7675x^2 + 7961x^3 - 3728x^4 + 274x^5$$

$$H_{\text{Hg}}^M = 7675x^2 - 15922x^3 + 11184x^4 - 1097x^5$$

$$H_{\text{Bi}}^M = 3167 - 15349x + 31558x^2 - 30835x^3 + 12555x^4 - 1097x^5$$

Für den Bereich zwischen $x = 0,7$ und $x = 1,0$ gelten die Gleichungen:

$$\xi = 1622 + 15x$$

$$H^M = 1622x - 1607x^2 - 15x^3$$

$$H_{\text{Hg}}^M = 1607x^2 + 30x^3$$

$$H_{\text{Bi}}^M = 1622 - 3214x + 1562x^2 - 30x^3$$

Aus diesen Formeln berechneten wir die äquidistanten Werte und trugen sie in Tab. 16 auf; Abb. 20 zeigt die ausgeglichenen Kurven der ξ -Funktion, der integralen und der partiellen Mischungswärmen.

Tabelle 15

Messergebnisse vom System Quecksilber-Wismut bei 310°C.
Mischungswärmen H^M und ξ -Werte in J/g-Atom

x (Bi)	Einwaage g-Atom	L dz	H^M	ξ
0,0562	0,3327	55	165	3104
0,0696	0,3321	64	191	2952
0,1011	0,3346	79	235	2590
0,1689	0,3315	111	334	2383
0,1984	0,3311	127	383	2406
0,2273	0,3341	134	400	2277
0,2532	0,3350	137	409	2161
0,3009	0,3353	149	444	2112
0,3481	0,3328	157	472	2078
0,3988	0,3299	154	467	1949
0,4241	0,3304	149	451	1846
0,4308	0,3314	148	445	1816
0,5041	0,3307	146	440	1759
0,5544	0,3352	140	418	1691
0,5884	0,3265	133	408	1686
0,5921	0,3331	130	390	1616
0,5969	0,3349	139	414	1722
0,6512	0,3335	124	372	1637
0,6930	0,3345	119	355	1668
0,8029	0,3301	85	257	1623
0,8780	0,3081	55	175	1633

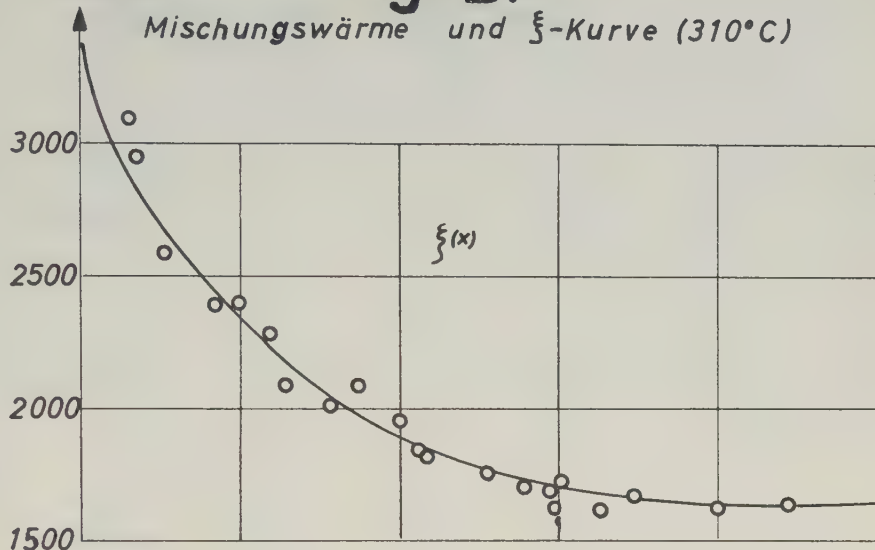
Wasserwert: $W = 8,552 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Abb. 19:

Joule/g-At

Hg-Bi

Mischungswärme und ξ -Kurve (310°C)



Joule/g - At

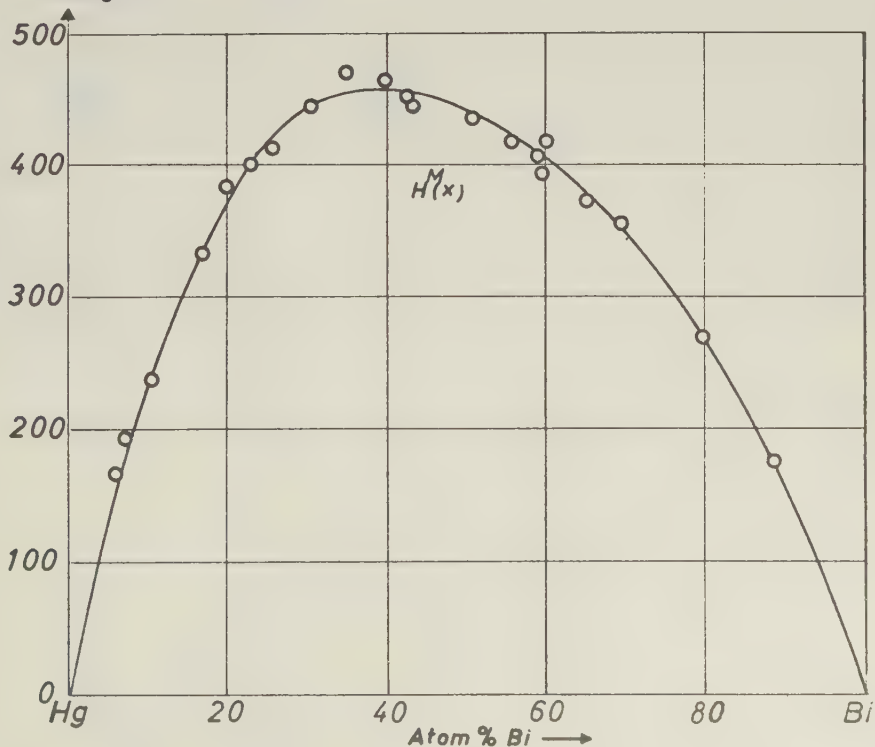


Abb. 20: Hg-Bi

Partielle Mischungswärmen (310°)

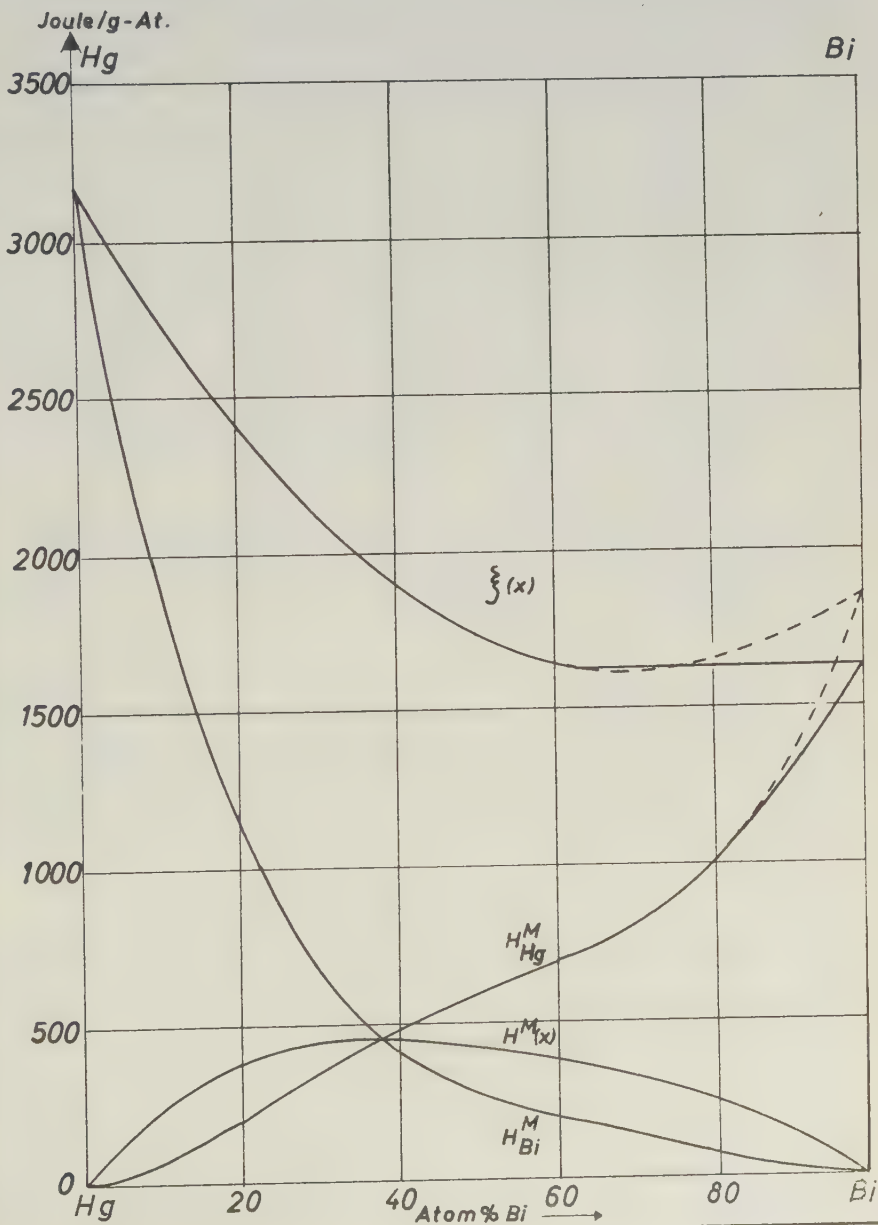


Tabelle 16

Äquidistante, ausgeglichene Werte der ξ -Funktion, der integralen und der partiellen Mischungswärmen in J/g-Atom vom System Quecksilber-Wismut

x (Bi)	H^M	ξ	H_{Hg}^M	H_{Bi}^M
0,0	0	3167	0	3167
0,1	248	2751	62	1915
0,2	348	2402	197	1133
0,3	445	2119	347	669
0,4	456	1899	482	411
0,5	436	1743	593	278
0,6	395	1647	688	200
0,7	343	1632	797	148
0,8	261	1634	1044	66
0,9	147	1636	1313	16
1,0	0	1637	1637	0

Das Maximum der Mischungswärme liegt mit 475 J/g-Atom bei $x = 0,378$. Die erste partielle Mischungswärme des Wismuts ist bei $x = 0$ mit 3167 J/g-Atom um 1530 J positiver als die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers bei $x = 1$ mit 1637 J/g-Atom.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen bei 300°C von Eastman und Hildebrand⁴⁰⁾ sind gegenüber unseren Werten etwa um 60 % zu hoch, so dass sie nicht in die Abbildung eingetragen wurden. Allerdings finden diese Autoren das Maximum der Mischungswärme ebenso wie wir nicht symmetrisch bei $x = 0,5$, sondern auf der quecksilberreichen Seite des Konzentrationsgebietes.

V. Diskussion unserer Ergebnisse

1. Regelmässiges Verhalten der Mischungswärmen, bzw. ξ -Funktionen

Die vorliegenden, durch diese Arbeit vervollständigten experimentellen Ergebnisse aus einem geschlossenen Bereich des Periodensystems zeigten, dass die Eigenschaften der Mischungswärmen, bzw. der ξ -Funktionen in systematischer Weise geordnet werden können¹¹⁾. Die übersichtliche Darstellung der ξ -Kurven in homologen Reihen, das sind sämtliche Kombinationen eines bestimmten B-Metalls als ständigem Partner A mit allen anderen als zweite Komponente B, nach dem Periodensystem geordnet, erleichtern das Auffinden von Regelmässig-

keiten. In früheren Arbeiten wurden von Wittig für die homologen Reihen mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut als ständigen Partnern bereits mehrere Regelmässigkeiten angegeben und ausführlich diskutiert ^{11,19}), die durch die Stellung der beiden Komponenten gegeben sind.

Diese Regeln seien an dieser Stelle nochmals kurz aufgezählt.

a) Verhalten in einer Periode

Der Verlauf der ξ -Kurven innerhalb einer Periode ist durch die Stellung der ständigen Komponente A gegeben.

b) Verhalten in einer Gruppe

Innerhalb jeder Gruppe haben die ξ -Kurven in der Periode der ständigen Komponente A die negativste Lage. Bei Übergang zu benachbarten Perioden in derselben Gruppe tritt jedesmal eine Verschiebung nach positiveren Werten auf.

c) Homologe Reihen von A-Partnern der gleichen Gruppe zeigen analoges Verhalten.

d) In jeder homologen Reihe mit einer ständigen Komponenten A ist in der 5. und 6. Periode ein ähnlicher Verlauf zu beobachten.

e) Als Bezugspunkt für die Verschiebung kann bei allen erwähnten B-Metallen das Einkomponentensystem A-A mit $\xi = 0$ angenommen werden.

Wir wollen nun prüfen, inwieweit diese Regelmässigkeiten bei den Quecksilber-Systemen erfüllt sind. Dazu diskutieren wir die fünf oben genannten Regeln im einzelnen.

Nach der ersten Regel kommt es für das Verhalten in einer Periode auf die Position von A an. Die früheren Untersuchungen ergaben bei Variation des zweiten Partners B in einer Periode, wenn die ständige Komponente A in Gruppe IIb steht, dass die ξ -Kurven zunächst nach um so positiveren Werten verschoben sind, je weiter die zweite Komponente B im Periodensystem von A entfernt ist. Dem Anstieg nach positiveren Werten läuft interessanterweise ein Grösserwerden der Atomradien (s. Tab. 17) parallel.

Tabelle 17

Atomradien einiger B-Metalle (r · 10⁸ cm)

4. Periode	Zn 1,53	Ga 1,67	Ge 1,74	As 1,73
5. Periode	Cd 1,73	In 1,84	Sn 1,86	Sb 1,93
6. Periode	Hg 1,76	Tl 1,89	Pb 1,93	Bi 2,03

Der Abfall nach negativeren Werten in den II-V Systemen lässt auf eine Verfestigung der A-B-Bindungen schliessen und wird dadurch verständlich, dass die hier vorhandene Valenzelektronenkonzentration 7 der bevorzugten Achterkonfiguration schon nahe kommt und deshalb zur Ausbildung stabilerer Bindungen Anlass gibt (Übergang von der nach Pauling ungesättigten metallischen Bindung zur gesättigten kovalenten Bindung). Weiter wurde die Vermutung geäussert, die II-VI-Systeme zeigten noch negativere ξ -Werte aus dem eben angegebenen Grund.

Betrachten wir nun die Quecksilbersysteme (Abb. 21), so zeigt der Verlauf der ξ -Kurven die gleiche Tendenz, die wir bei den homologen Reihen des Zinks und des Cadmiums fanden. Als einzige Ausnahme zeigt sich, dass entgegen Regel e) das Einkomponentensystem Quecksilber-Quecksilber offenbar nicht die geeignete Bezugsgerade $\xi = 0$ darstellt. Dies äussert sich darin, dass im Widerspruch zu unseren früheren Erfahrungen in der 6. Periode das dem Quecksilber benachbarte Thallium zu negative ξ -Werte aufweist. Im übrigen finden wir Regel a) bestätigt in der Folge Thallium - Blei - Wismut.

Merkwürdigerweise ergeben sich bei Kombination von Quecksilber mit dem benachbarten Indium auch wieder negativere ξ -Werte, als wir nach unseren bisherigen Beobachtungen erwarten konnten. Die ξ -Kurve von Quecksilber-Zinn verläuft bei positiveren Werten. Beim System Quecksilber-Antimon wird die ξ -Kurve vermutlich wieder negativer liegen als die von Quecksilber-Zinn.

Über das Verhalten in der 4. Periode sind zunächst noch keine Aussagen möglich, da wir die Gallium-Systeme bis jetzt wegen der hohen Kosten noch nicht untersuchen konnten. Es ist aber zu erwarten, dass Quecksilber-Gallium positiveren Verlauf der ξ -Kurve zeigt als das System Quecksilber-Zink.

Entsprechend der Gruppenregel b erhalten wir in allen anderen homologen Reihen die negativste Lage der ξ -Kurven in der Periode der ständigen Komponente A. In der homologen Reihe des Quecksilbers zeigt zwar Quecksilber-Zink positivere Werte als Quecksilber-Cadmium, jedoch weist das System Quecksilber-Cadmium zu negative Werte auf, so dass wieder der Schluss nahe liegt, dass die A-A-Verbindung Quecksilber-Quecksilber nicht der geeignete Bezugspunkt ist, da sonst die ξ -Kurve von Quecksilber-Cadmium positiver sein müsste. Der Grund dafür ist aber wohl nicht allein in der vergleichsweise geringen Bindungsenergie ϵ_{AA} einer reinen Quecksilber-Bindung, die sich auch in einer sehr kleinen Verdampfungswärme bemerkbar macht, sondern auch bei den Bindungskräften ϵ_{AB} im System Quecksilber mit dem benachbarten Cadmium zu suchen, weil offenbar die grössten Abweichungen von unseren Regeln bei den dem Quecksilber benachbarten Elementen Cadmium, Indium und Thallium auftreten.

In Gruppe IIIb und IVb finden wir das früher beschriebene systematische Verhalten, die Verschiebung nach positiveren Werten bei Übergang zur nächsten Periode

in derselben Gruppe, bestätigt. In Gruppe Vb erwarten wir für die ξ -Kurve des zunächst wegen des hohen Schmelzpunktes von Antimon nicht untersuchbaren Systems Quecksilber-Antimon, dass sie bei etwas negativeren Werten verläuft als im System Quecksilber-Zinn, aber etwas positiver liegt als im System Quecksilber-Wismut. Näherungsweise könnten wir für die ξ -Kurve des Systems Quecksilber-Antimon folgende Gleichung voraussagen:

$$\xi = 4400 - 2200x \pm 25\%$$

Nach Analogie von Zink-Antimon und Cadmium-Antimon wäre aber ein tiefes Minimum zu erwarten, das sich nicht numerisch voraussagen lässt.

Somit bildet in der homologen Reihe des Quecksilbers das System Quecksilber mit dem benachbarten Cadmium die einzige Ausnahme der Gruppenregel.

Regel c) über die Analogie homologer Reihen von A-Partnern der gleichen Gruppe ist damit bezüglich der Lage der ξ -Kurven erörtert; Abweichungen ergeben sich offenbar dann, wenn der zweite Partner B eines Systems dem Quecksilber benachbart ist. Die ähnliche Gestalt der ξ -Kurven in den homologen Reihen des Zinks und Cadmiums ist deutlich erkennbar: Die ξ -Kurven zeigen eine regelmässige Konzentrationsabhängigkeit, die näherungsweise durch die Überlagerung eines linearen Anteils ξ_L mit einem exponentiellen Anteil ξ_E beschrieben wird:

$$\xi = \xi_L + \xi_E$$

Die Neigung des linearen Anteils ergab sich etwas weniger, als linear proportional der Differenz der nominellen Valenzen. Diese Beziehung erscheint plausibel, da mit höherer Valenzelektronenkonzentration eine Verfestigung der Bindungskraft ϵ_{AB} auftritt. Der exponentielle Anstieg hängt nur von der Position des zweiten Partners ab und nimmt im Periodensystem von oben nach unten und von links nach rechts zu. Zink-Cadmium als Grenzfall verhält sich praktisch regulär. Diese Regularität, entsprechend einem horizontalen Verlauf von ξ , tritt offenbar nur in Sonderfällen auf, wenn der Einfluss anderer Parameter verschwindet oder sich gerade kompensiert. Die Quecksilber-Systeme zeigen aber ein abweichendes Verhalten: Den ähnlichsten Verlauf weisen Quecksilber-Zinn und Quecksilber-Wismut bei Vergleich mit den entsprechenden Systemen Cadmium-Zinn und Cadmium-Wismut auf.

Diese Ähnlichkeit verschwindet aber, je näher im Periodensystem der zweite Partner B an Quecksilber als ständige Komponente A herankommt: Die ξ -Kurve von Quecksilber-Blei zeigt schon eine stärkere Neigung als die von Cadmium-Blei; im System Quecksilber-Indium tritt sogar ein umgekehrter Verlauf der ξ -Werte wie im System Cadmium-Indium auf.

Abb.21: ξ -Kurven der Hg-Reihe

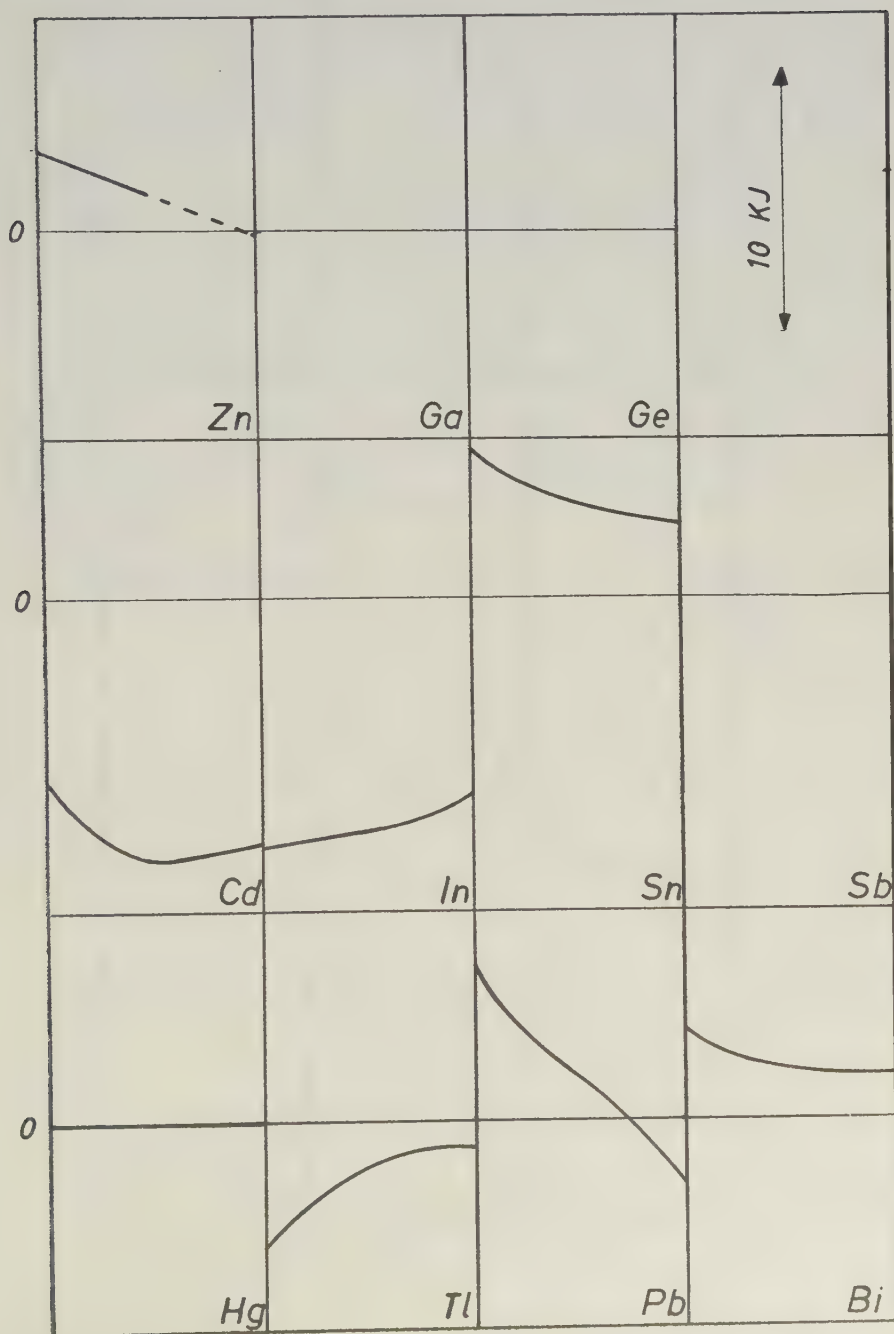
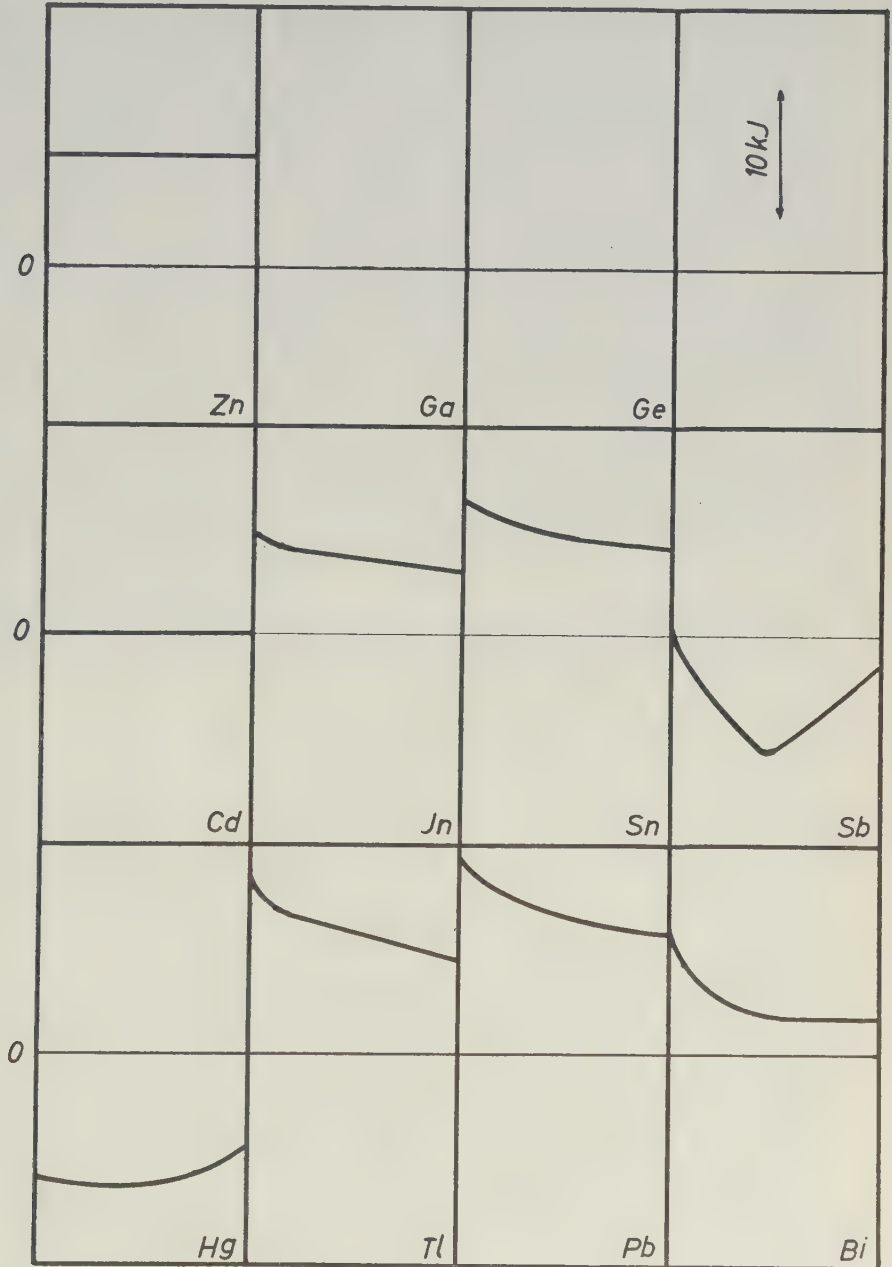


Abb.22: ξ -Kurven der Cd-Reihe.



Dasselbe gilt für die Systeme Quecksilber-Thallium und Cadmium-Thallium (vgl. Abb. 22). Insbesondere ist Quecksilber-Zink nicht regulär und zeigt deshalb keine horizontale ξ -Kurve. Im System Quecksilber-Cadmium - mit dem noch näher benachbarten Cadmium - wird die Abweichung noch stärker. Bei mittleren Konzentrationen ist ein Durchhang der ξ -Kurve zu beobachten, der auf eine Verfestigung der A-B-Bindung schliessen lässt.

Regel c) über den ähnlichen Verlauf der ξ -Kurven in der 5. und 6. Periode einer homologen Reihe ist bei den Quecksilber-Systemen zu erkennen.

Die Regel e) trifft bei den Quecksilber-Systemen nicht zu, da das Einkomponenten-System Quecksilber-Quecksilber, wie schon früher angedeutet, nicht als der geeignete Bezugspunkt für die ξ -Kurven in der homologen Reihe des Quecksilbers angesehen werden kann.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass bei den Quecksilber-Systemen offenbar zusätzliche Effekte auftreten, die in vergleichsweise zu negativen ξ -Werten zum Ausdruck kommen und dadurch die homologe Reihe des Quecksilbers von allen anderen homologen Reihen unterscheiden, während wir die übrigen Regeln bestätigt finden.

Die negativen ξ -Werte bei den Quecksilber-Systemen lassen sich durch zwei verschiedene Einflüsse deuten: Nach der Theorie der regulären Mischung ist

$$H^M = N_L Z w x(1-x), \quad \text{also}$$

$$\xi = N_L Z w,$$

wobei die Wechselwirkungsenergie

$$w = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$$

Entweder ist nun der Wert für ϵ_{AB} sehr negativ, oder aber die Bindungskräfte der reinen Komponente Quecksilber sind sehr klein.

Die erhöhte Stabilität der Bindung, wie sie durch die negativen ξ -Werte angedeutet wird, ist möglicherweise durch einen sehr grossen Wert der Bindungsenergie ϵ_{AB} bedingt (wofür der Einfluss der Lanthanidenkontraktion in Betracht gezogen wurde), denn ξ ergibt sich nach obiger Gleichung als Differenz zwischen den potentiellen Energien der A-B-Bindung und dem arithmetischen Mittel der A-A- und B-B-Bindungen.

Eine zweite Erklärung für die negativen ξ -Werte stellt die Überlegung dar, dass die Bindungsenergien ϵ_{AA} relativ klein sind (vgl. die Verdampfungswärmen von

Zink und Cadmium mit 27 und 31 kcal/g-Atom gegenüber der von Quecksilber mit 15 kcal/g-Atom). Für diese Annahme spricht, dass die geringe Verdampfungswärme von Quecksilber als grobes Mass für ϵ_{AA} mit halbem Betrag in die Mischungswärme eingeht.

2. Das regelmässige Verhalten der partiellen Mischungswärmen

Die eben diskutierten Eigenschaften der ξ -Funktionen machen sich auch im Verlauf der ersten partiellen Mischungswärmen bei den Konzentrationen $x = 0$ und $x = 1$ bemerkbar. Die Verhältnisse liegen bei den ersten Lösungswärmen insofern einfacher, als keine Wechselwirkungskräfte der gelösten Stoffe auftreten. Zunächst wollen wir zur besseren Übersicht das Verhalten der ersten Lösungswärmen in den homologen Reihen des Zinks und des Cadmiums betrachten.

In Abb. 23 und 24 sind die ersten partiellen Mischungswärmen der ständigen Komponenten A als Punkte, die der zweiten Komponenten B als Kreise aufgetragen. Die Kurven verbinden jeweils die partiellen Mischungswärmen der ständigen Komponenten A, bzw. der zweiten Komponenten B aus den Systemen einer Periode. In Abb. 23 ist Zink die ständige Komponente, in Abb. 24 Cadmium.

Aus dem systematischen Verlauf dieser Kurven liessen sich folgende Regeln ableiten⁹⁾: In den Zink- oder Cadmium-Systemen liegt das Kurvenpaar der 4., bzw. 5. Periode bei den negativsten Werten, entsprechend Regel b) über das Verhalten von ξ in homologen Reihen. Darüber hinaus zeigen uns aber die Abb. 23 und 24, dass in den Reihen des Zinks und des Cadmiums die Kurven der 6. Periode stärker gekrümmt sind; daher wird diese Regel an beiden Rändern durchbrochen.

Die ersten partiellen Mischungswärmen H_2^M der zweiten Randkomponenten aus den Gruppen IIb bis Vb sind immer positiver als die ersten partiellen Mischungswärmen H_1^M der ständigen Partner. Diese Differenz nimmt von Gruppe IIIb nach Gruppe Vb, und von der 4. zur 6. Periode zu. In der 6. Periode wird diese Regel wieder bei den Quecksilber-Systemen durchbrochen.

Offenbar hängen diese Eigenschaften überwiegend von der Stellung der zweiten Komponente B ab, da sie sowohl in der Zink- als auch in der Cadmium-Reihe auftreten, wie ein Vergleich der beiden Diagramme zeigt.

Zur Deutung dieser Effekte wäre in Betracht zu ziehen, dass mit fortschreitender Gruppenzahl der Komponenten B die Valenzelektronenkonzentration zunimmt. Die Zunahme der Valenzelektronen wirkt sich bis zur Gruppe IVb aus wegen der Annäherung an die bevorzugte Achter-Anordnung in festeren B-B-Bindungen, so dass die Wärmetönung beim Mischungsvorgang infolge der Energie, die zum Aufbrechen dieser Bindung nötig ist, umso positiver wird, je höher die Gruppenzahl

und damit die Valenzelektronenkonzentration der zweiten Komponente B ist. In dieser Weise lässt sich auch das Maximum bei der Kombination II-IV verstehen, weil die Elemente der Gruppe IVb eine besonders feste Bindung aufweisen, was sich auch in der höheren Verdampfungsenthalpie bemerkbar macht.

Das Auftreten der negativen Werte in der 4. Periode bei der Zink-Reihe und in der 5. Periode bei der Cadmium-Reihe lässt sich dadurch deuten, dass der positive Beitrag der Atomradiendifferenzen bei Kombination mit B-Partnern derselben Periode noch am geringsten ist.

Die Differenzen zwischen den ersten Lösungswärmen der Komponenten eines Systems sind in der Cadmium-Reihe geringer als in der Zink-Reihe. Dazu wurde die Erklärung durch einen im Periodensystem von oben nach unten und von links nach rechts zunehmenden kovalenten Bindungsanteil vorgeschlagen. Der Unterschied der ersten partiellen Mischungswärmen soll danach nicht nur durch den Unterschied der Valenzelektronenzahl, sondern auch durch die Differenz der aufzulösenden kovalenten B-B-Bindungen bedingt sein, die gegenüber Cadmium kleiner wäre als gegenüber Zink.

Bei den ersten partiellen Mischungswärmen treten wieder, in Analogie zum systematischen Verhalten von χ -Kurven in homologen Reihen, bei Quecksilber vergleichsweise zu negative Werte auf, was zu einer zu grossen Krümmung und zu einem Schnittpunkt der Kurven führt, die die partiellen Mischungswärmen der Randkomponenten verbinden. Bei den Kurven der 4., bzw. 5. Periode wird dieser weiter links liegende Schnittpunkt durch die zusammenfallenden Lösungswärmen von Zink und Cadmium dargestellt.

Wir wollen nun versuchen, den vermutlichen Verlauf der analogen Kurven in der Quecksilber-Reihe (s. Abb. 25) vorauszusagen, um diese Voraussagen anschließend mit unseren Ergebnissen vergleichen zu können.

Wenn wir die partiellen Mischungswärmen von Thallium in Zink und in Cadmium auf Quecksilber extrapolieren - in der Weise, dass wir für die Differenz der Lösungswärmen von Thallium in Quecksilber und Thallium in Cadmium den gleichen Wert annehmen, der sich als Differenz der Lösungswärmen von Thallium in Zink und in Cadmium ergibt - so resultiert für die Lösungswärme von Thallium in Quecksilber ein negativer Wert. Da wir für Quecksilber in Quecksilber den Randwert 0 erhalten, sollte das Kurvenpaar der 6. Periode nicht konvex bei positiven Werten, sondern konkav bei negativen Werten verlaufen.

Entsprechend der Tendenz, dass sich der Schnittpunkt beim Übergang von der Zink- zur Cadmium-Reihe nach rechts verschiebt, dürfte der Kreuzungspunkt der Kurven in der Quecksilber-Reihe noch weiter rechts liegen als in der Cadmium-Reihe.

Der beobachtete Verlauf der Kurvenpaare der Quecksilber-Reihe in der 6. Periode entspricht nun tatsächlich unserer Voraussage. Auffälliger ist allerdings der hohe positive Wert der ersten Lösungswärme des Bleis in Quecksilber, der wahrscheinlich durch eine besonders feste B-B-Bindung bedingt ist. Dasselbe gilt für die Lösungswärme von Zinn in Quecksilber.

Weiterhin finden wir die Annahme bestätigt, die Schnittpunkte der Kurven in der Quecksilber-Reihe seien im Periodensystem nach rechts verschoben. Während die Kreuzungspunkte in der Zink- und Cadmium-Reihe zwischen Gruppe IIb und Gruppe IIIb lagen, schneiden sich - in der 6. Periode - die Kurven der Quecksilber-Reihe zwischen Gruppe IIIb und IVb. Ebenso liegt der Schnittpunkt in der 5. Periode etwas weiter rechts.

Diese Verschiebung ist offenbar systematisch bedingt und bedeutet, dass sich im Periodensystem an einer bestimmten Grenze das Verhältnis der partiellen Mischungswärmen der ersten Komponente, H_1^M , zu der der zweiten Komponente H_2^M , umkehrt. Rechts von dieser Grenze sind also die Lösungswärmen der zweiten Komponenten B positiver als die der ersten, links davon nehmen die partiellen Mischungswärmen der ersten Partner A grössere Werte an.

Im Periodensystem läuft diese Grenze von der 4. über die 5. zur 6. Periode schräg von Gruppe IIb zu einem Bereich zwischen Gruppe IIIb und IVb.

Dadurch wird die Vermutung nahegelegt, dass in Systemen mit Kupfer, Silber oder Gold als ständigen Partnern die Lösungswärmen der zweiten Komponenten ebenfalls negativer sind als die der ständigen Komponenten aus Gruppe Ib. Durch neueste Messungen am System Silber-Zinn ⁸⁾ wurde diese Annahme inzwischen bestätigt.

Eine nicht voraussagbare Anomalie ist durch den viel negativeren Verlauf der Kurvenpaare der 5. Periode gegenüber der 6. Periode gegeben. Das bedeutet, dass der Einfluss der Atomradien infolge zusätzlicher Effekte überdeckt wird. Diese Erscheinungen deuten wieder auf das besondere Verhalten der Quecksilber-Systeme hin. In diesem Zusammenhang sei auch auf Untersuchungen von Schwab und Hell ⁴¹⁾, sowie von Hartmann und Schölzel ⁴²⁾ verwiesen, bei deren Besprechung ebenfalls eine Verfestigung der A-B-Bindungen bei Quecksilber-Legierungen in Betracht gezogen wird.

Dies hängt vermutlich mit der Lanthanidenkontraktion zusammen, die eine zu geringe Zunahme der Atomradien von der 5. zur 6. Periode, vor allem in Gruppe Ib, IIb und IIIb, bewirkt.

Auf Grund der vorliegenden Regelmässigkeiten scheint uns die Annahme berechtigt, dass der Verlauf der ξ -Kurven, bzw. der Mischungswärmen systematisch durch die chemischen Parameter der Randkomponenten bedingt ist.

Abb. 23:

Abb. 24:

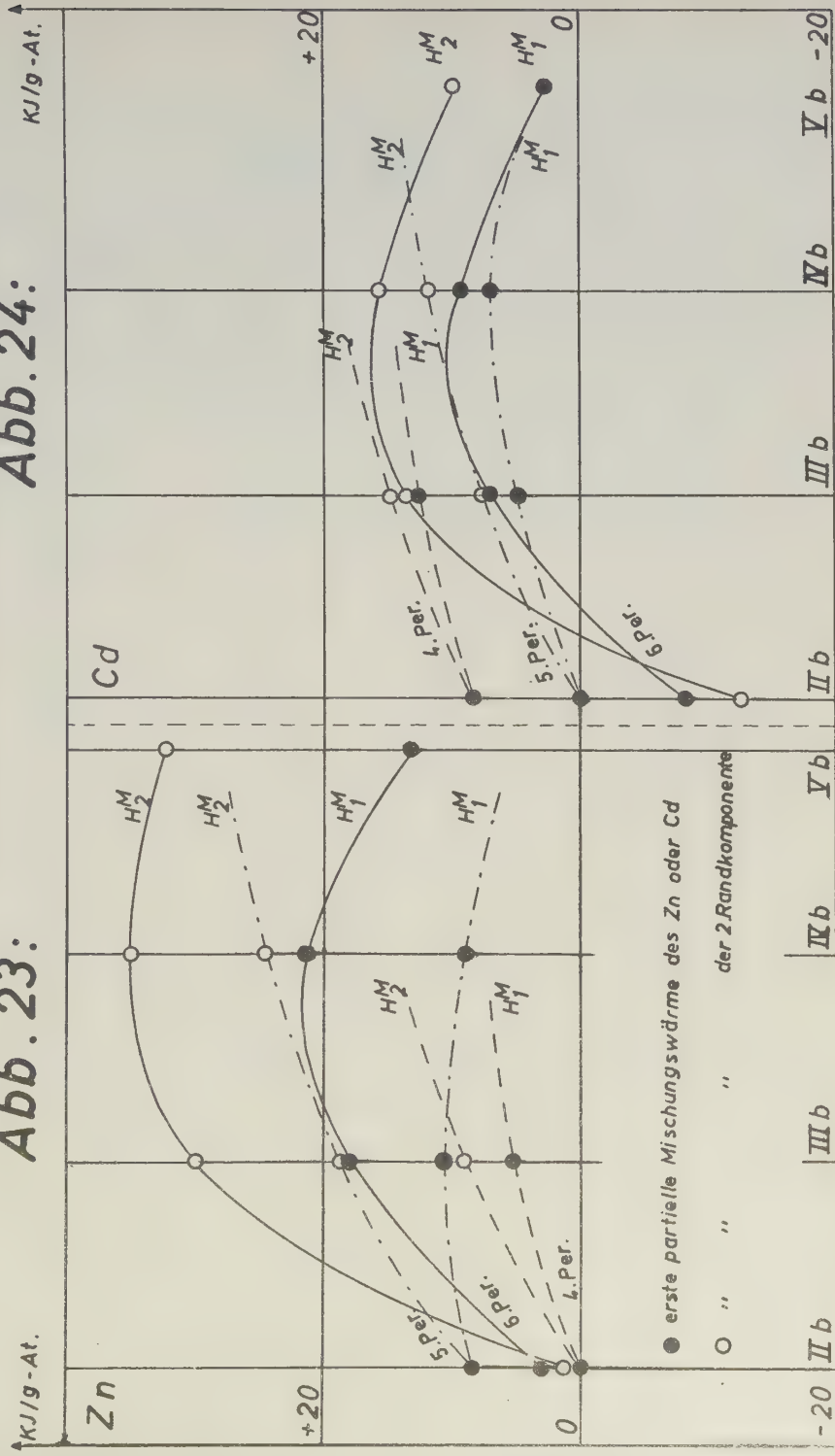
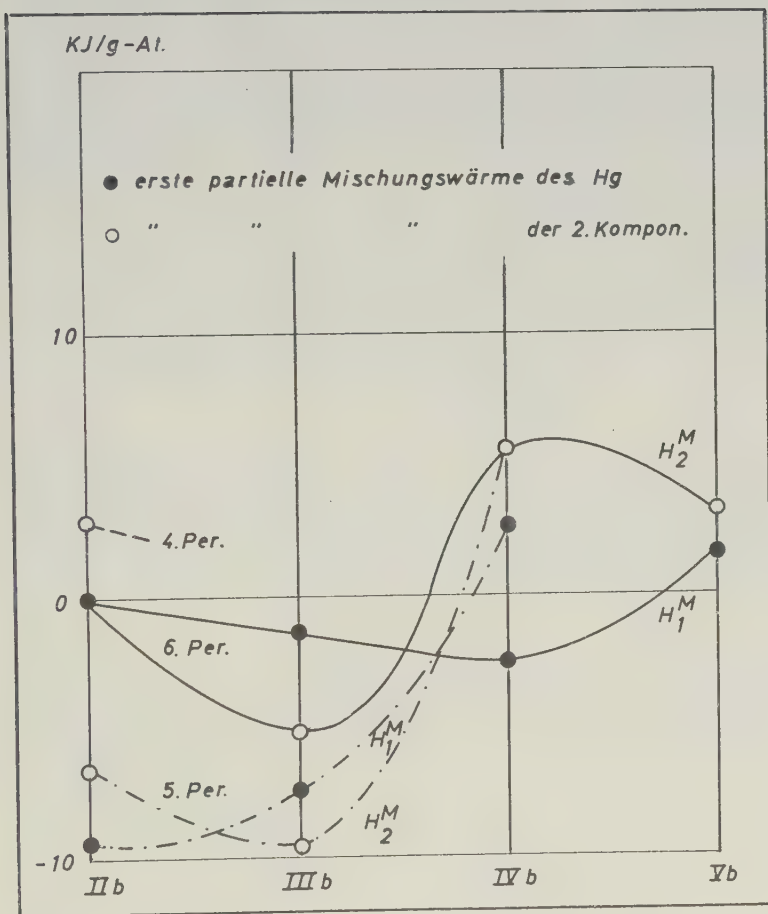


Abb. 25:



Diese Feststellung scheint zunächst trivial, da bei vollständiger Kenntnis eines auch numerisch auswertbaren theoretischen Modells der flüssigen metallischen Systeme die Eigenschaften einer Mischphase eindeutig aus den Eigenschaften der reinen Randkomponenten folgen müssten, etwa über die Berechnung der Ψ -Funktionen.

Von einer solchen vollständigen Kenntnis sind wir aber noch weit entfernt, so dass sich die Frage ergibt, inwieweit die unvollständige Kenntnis der Eigenschaften flüssiger, reiner Metalle zu einer Voraussage über das Verhalten der Mischphase ausreicht.

Die bestehenden Theorien der flüssigen Mischphasen enthalten als besonderen Parameter die Energie ϵ_{AB} einer A-B-Bindung, die nach den heutigen Anschauungen (Prigogine ²), Rowlinson ⁵) im allgemeinen nicht in einfacher Weise aus den Energien der reinen Komponenten ϵ_{AA} und ϵ_{BB} berechnet werden kann. Bei einer rein kovalenten Bindung stellt zwar der Ansatz

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB}}$$

eine brauchbare Näherung dar, jedoch muss zunächst die Frage nach dem Zusammenhang von ϵ_{AB} mit ϵ_{AA} und ϵ_{BB} (und wahrscheinlich auch mit der Konzentration x und der Temperatur T) noch empirisch geklärt werden. Dazu stellt die Angabe von empirisch fundierten Regelmässigkeiten den ersten Schritt dar.

Das Fehlen eines leistungsfähigen theoretischen Modells und die Überlagerung verschiedener Einflüsse erschweren aber eine Korrelation der thermodynamischen Funktionen mit den bekannten chemischen Parametern ausserordentlich. Wir müssen uns daher zunächst darauf beschränken, an Hand systematisch ausgedehnter Erfahrungstatsachen zu untersuchen, ob besondere Klassen von Mischphasen existieren, in denen möglichst wenig chemische Parameter wirksam sind.

Bis jetzt ist es aber, vor allem bei den Quecksilber-Systemen, nicht möglich, eine eindeutige Abhängigkeit der thermodynamischen Grössen von chemischen Parametern zu erkennen, da sich wahrscheinlich mehrere Effekte überlagern, deren Einzeleinflüsse auf die thermodynamischen Funktionen nicht ohne willkürliche Annahmen getrennt angegeben werden können.

VI. Vergleich mit theoretischen Ansätzen

Im folgenden wollen wir einige theoretische Überlegungen und Ansätze näher diskutieren, wobei vorausgeschickt werden soll, dass die eben angedeuteten Effekte von keiner bisher aufgestellten theoretischen Berechnung wiedergegeben werden. Der Versuch, wenigstens qualitative Aussagen über die einzelnen Grössen zu machen, wurde mehrfach unternommen:

1. Eine lineare Beziehung zwischen der Stellung der B-Metalle und den Mischungswärmen nach Kubaschewski

Kubaschewski ordnete auf Grund der Dissoziationswärmen im gasförmigen Zustand die B-Metalle in eine lineare Reihe zunehmenden kovalenten Bindungsanteils.

Ausserdem postuliert Kubaschewski aber additives Verhalten der metallischen Bindung, während hypothetische kovalente Bindungsanteile dem Pauling'schen Gesetz des geometrischen Mittels folgen sollten.

Daher wäre zu erwarten, dass gemäss

$$w = \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} = \sqrt{\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB}} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$$

w umso positiver ausfällt, je grösser die Unterschiede von ϵ_{AA} und ϵ_{BB} sind.

Die Unsymmetrien im Verlauf der Mischungswärmen erklärt Kubaschewski mit kovalenten Bindungsanteilen in B-Metallen, die bei zunehmender Verdünnung immer mehr zerstört werden und damit einen positiven Beitrag zur Mischungswärme liefern. Das Maximum der Mischungswärme soll daher in Richtung auf das Metall mit dem ausgeprägteren kovalenten Bindungsanteil verschoben sein.

Diese Ansichten Kubaschewskis sind jedoch nicht ohne weiteres zu verstehen: Wenn nämlich die metallische Bindung nach Pauling als ungesättigte kovalente Bindung anzusehen ist, besteht wenig Veranlassung, einen so weitgehenden prinzipiellen Unterschied bei der Berechnung von ϵ_{AB} einerseits als arithmetisches Mittel bei der metallischen Bindung, andererseits als geometrisches Mittel bei der kovalenten Bindung zu postulieren.

Ausserdem ist die übliche Auffassung der kovalenten Bindung nach Pauling nur im Zusammenhang mit der heteropolaren als Abweichung von einer symmetrischen Elektronenverteilung bei der rein kovalenten Bindung zu verstehen. Kubaschewski gibt aber keine Erklärung, wie in einer flüssigen Mischphase ein kovalenter Bindungsanteil neben einer rein metallischen, also ungesättigten kovalenten Bindung verstanden werden soll.

Möglich wäre nach unserer Auffassung die Existenz von Bereichen etwas höherer Elektronendichte im räumlichen und zeitlichen Mittel, so dass also eher mit relativ geringen und keineswegs so ausgeprägten Unterschieden gerechnet werden sollte. Die Auflösung dieser Bereiche bei zunehmender Verdünnung liefert dann einen positiven Beitrag zur Mischungswärme analog der Auflösung von Wasserstoffbrücken in Alkoholen bei Verdünnung mit Flüssigkeiten ohne Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

Mit dieser etwas verständlicheren Auffassung lässt sich die tatsächlich gegebene Unsymmetrie der ξ -Kurven oder die Verschiebung der Maxima bei Mischungswärmen durchaus im Sinne Kubaschewskis verstehen. Allerdings können auch andere Deutungen in Betracht gezogen werden, worauf wir aber später noch zu sprechen kommen.

Die von Kubaschewski abgeleitete Regel, dass die Mischungswärmen umso positiver werden, je weiter die Partner in der linearen Reihe Sb, Sn, Bi, Pb, Tl, Cd und Hg voneinander entfernt sind, wurde von uns mit sämtlichen Ergebnissen der kalorimetrischen Untersuchungen Wittigs nachgeprüft:

Es ergab sich, dass die experimentellen Befunde nur in etwa 50% aller Fälle mit der Aussage Kubaschewskis übereinstimmen. Da es sich aber um eine duale Aussage - grösser oder kleiner - handelt, erhält man in dieser Reihenfolge nur eine statistische Verteilung. Die Existenz einer entsprechenden Regel hätte aber ein deutliches Überwiegen der richtigen Voraussagen zur Bedingung, so dass von einer derartigen Regel nicht die Rede sein kann. Es zeigte sich bei Ableitung unserer, im Bereich der B-Metalle nahezu ausnahmslos gültigen Regeln - im Gegensatz zur nicht erfüllten Aussage Kubaschewskis - dass die Verhältnisse nicht durch eine einzige lineare Beziehung beschrieben werden können.

2. Einfluss der Valenzunterschiede und Atomvolumina

Frühere Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit von ξ deuteten zunächst auf einen einfachen Zusammenhang der ξ -Werte mit den durch die Gruppenzahl gegebenen nominellen Valenzen hin: Die ξ -Funktionen der Zink-Reihe erhalten einen umso ausgeprägteren unsymmetrischen Charakter, je höher die Valenz des zweiten Partners B ist. Ausserdem tritt im System Zink-Cadmium, also bei Partnern gleicher Valenz, ein symmetrischer Verlauf der ξ -Kurve auf. Die Konzentrationsabhängigkeit verläuft immer im Sinne einer Verfestigung der A-B-Bindung, so dass diese Deutung zunächst berechtigt schien. Kleppa weist ebenfalls auf einen Zusammenhang der Valenzen mit den ξ -Werten hin, ohne jedoch eine weitere Erklärung zu geben.

Bereits in der Cadmium-Reihe wird diese einfache Abhängigkeit offenbar durch zusätzliche Effekte stärker überdeckt, und insbesondere bei den Quecksilber-

Systemen ist der eben erwähnte Zusammenhang der Unsymmetrien von ξ mit den Valenzunterschieden nicht mehr zu erkennen, so dass Valenzunterschiede jedenfalls nicht den einzigen Einfluss auf den Verlauf der Mischungswärmen darstellen.

Deshalb dürfte auch der van Laar'sche Ansatz gemäss

$$\xi = a / (1 + (V_B - V_A) \frac{x}{V_A})$$

nur in Einzelfällen mit den experimentellen Untersuchungen übereinstimmende Ergebnisse liefern, da in der Gleichung ausser den Valenzen keine weiteren Grössen berücksichtigt sind. $1/\xi$ müsste bei Gültigkeit dieses Ansatzes einen linearen Verlauf zeigen. Beim System Cadmium-Wismut erhält man aber zwei Grenzgerade¹⁾, die auf einen Wechsel des Bindungszustandes hinweisen.

Prigogine gibt, vom Zellenmodell ausgehend, eine Gleichung für die Mischungswärme an, in der die Volumenänderung beim Mischungsvorgang auftritt.

Das Zellenmodell beruht auf der Vorstellung, dass eine Flüssigkeit in Zellen aufteilbar sei, in deren Mitte sich jeweils ein Atom befindet. Die einzelnen Atome sollen gleich gross sein, und ihre Wechselwirkungskräfte seien kugelsymmetrisch. Die Bewegung innerhalb der Zellen ist gegeben durch das Lennard-Jones $\phi(r)$ -Potential, dessen Konstanten bei dem zumeist üblichen 6-12-Ansatz für die Exponenten ermittelt werden können. Eine Änderung des mittleren Potentials beeinflusst die Ausdehnung einer Zelle und ist somit mit der Abweichung des Mischungsvolumens V^M von dem aus den Volumina der reinen Komponenten berechneten Wert verknüpft.

In den Ansätzen Prigogines tritt aber ein Zusammenhang mit der Temperatur T auf, während wir bei unseren Untersuchungen in den meisten Fällen keine Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme feststellen konnten. Dadurch liegt der Schluss nahe, dass sich die Aussage Prigogines vor allem auf Systeme mit relativ schwachen Bindungen (van der Waals-Bindungen oder Wasserstoffbrücken) bezieht. Bei der metallischen Bindung muss indessen mit wesentlich stärkeren Bindungseffekten gerechnet werden, auf die die thermische Energie offenbar weniger Einfluss hat.

Unter Annahme einer statistischen Verteilung führen die Überlegungen Prigogines zu folgender Gleichung für die Mischungswärmen:

$$H^M = A x(1-x) + 4,75 R T V^M$$

worin V^M das Exzessvolumen ist.

Dies bedeutet eine Aufspaltung von H^M in einen regulären Anteil ($V^M = 0!$) und in einen nicht regulären, mit dem ebenfalls nichtregulären V^M verknüpften Anteil.

Zu einer eingehenden Prüfung dieser Gleichung Prigogines sollen in einer späteren Arbeit extensive Untersuchungen der Exzessmischungsvolumina ausgeführt werden. Im System Cadmium-Wismut scheint dieser Ansatz aber tatsächlich erfüllt zu sein ^{1,15}).

Ein anderer Ansatz Prigogines geht vom "Average Potential Model" aus, das über das Zellenmodell hinausgehend zusammensetzungsabhängige Werte für die Wechselwirkungskräfte enthält und dadurch weitere Parameter einführt. Der Faktor

$$\varphi = \frac{r_{BB} - r_{AA}}{r_{AA}}$$

berücksichtigt den Einfluss der Atomradien, der sich nach unseren Erfahrungen offensichtlich im Verhalten der ξ -Funktionen bemerkbar macht. Wesentlich ist dabei, dass nur Glieder mit φ^2 auftreten, so dass Unterschiede der Atomradien, im Einklang mit den experimentellen Befunden, immer positive Beiträge zur Mischungswärme liefern.

Ein weiterer Parameter ist durch

$$\delta = \frac{1}{\varepsilon_{AA}} (\varepsilon_{BB} - \varepsilon_{AA})$$

gegeben. Diesen Einfluss konnten wir noch nicht zweifelsfrei erkennen, jedoch sind die Unterschiede zwischen den Bindungskräften der reinen Komponenten - speziell bei den Quecksilber-Systemen - u.U. in Betracht zu ziehen.

Die Gleichungen Prigogines lassen sich jedoch wegen der angegebenen, experimentell aber nicht bestätigten Temperaturabhängigkeit auf metallische Systeme nicht ohne weiteres anwenden.

In diesen Ansätzen sind aber die Exzessfunktionen miteinander korreliert, so dass die experimentelle Untersuchung der Gleichungen von grossem Interesse ist. Da sich die verschiedenen Exzessgrössen alle aus derselben Zustandssumme ableiten, kann durchaus dieselbe Korrelation in sehr unterschiedlichen Modellen und Ansätzen für die Berechnung der Exzessfunktionen enthalten sein.

3. Der Ansatz von Shimoji

Zum Schluss sei noch auf eine kürzlich von Shimoji ³⁾ angegebene Gleichung zur Berechnung der Exzessenergie hingewiesen:

Der Ansatz berücksichtigt, in Abhängigkeit von der Konzentration, ausser einem sog. Grössenfaktor den Einfluss der van der Waals-Kräfte und Valenzeffekte.

Der Grössenfaktor enthält die Atomabstände, die einem Minimum der Energie entsprechen und beschreibt die mittlere Ausdehnung einer Zelle in der metallischen Schmelze.

Die Tendenz zur Legierungsbildung, entsprechend einem negativen Beitrag zur Exzessenergie, wird in einem Term berücksichtigt, der neben den Valenzen auch zusammensetzungabhängige Werte der Elektronenenergien enthält.

Unser Versuch, mit der Gleichung Shimojis die Exzessenthalpien zu berechnen oder wenigstens einen Überblick über die Grössenverhältnisse der einzelnen Terme zu bekommen, scheiterte aber daran, dass die notwendigen Grössen wie Grüneisenkonstanten, van der Waals'sche Kraftkonstanten usw. teilweise zahlenmässig nicht bekannt sind.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Exzessenthalpien flüssiger Metallegierungen sollen zu einem besseren Verständnis der Energetik und der Bindungsverhältnisse führen, da bis jetzt unsere Kenntnis über den flüssigen Zustand noch sehr unbefriedigend ist.

Aus diesem Grund prüften wir die bisher beobachteten Regelmässigkeiten über das Verhalten der Mischungswärmen in binären flüssigen metallischen Systemen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischungswärmen in den Systemen Quecksilber-Zink, Quecksilber-Cadmium, Quecksilber-Indium, Quecksilber-Zinn, Quecksilber-Thallium, Quecksilber-Blei und Quecksilber-Wismut mit dem Hochtemperaturkalorimeter von Wittig und Huber experimentell zuverlässig bestimmt. Durch unsere Ergebnisse konnten wir die Regelmässigkeiten im Verhalten der Mischungswärmen weitgehend bestätigen. In Systemen mit den benachbarten Metallen Cadmium, Indium und Thallium führten zusätzliche Effekte zu gewissen Abweichungen, die in zu negativen ξ -Werten zum Ausdruck kommen.

Zur qualitativen Deutung dieser stabileren Bindungen in Amalgamen, auf die auch in anderen Arbeiten hingewiesen ist, wird neben der relativ geringen Bindungsenergie des reinen Quecksilbers der Einfluss der Lanthanidenkontraktion in Betracht gezogen.

Bis jetzt ist es aber nicht möglich, die Einzeleinflüsse ohne willkürliche Annahmen zu trennen.

Auch die vorliegenden theoretischen Ansätze führen noch nicht zu allgemein gültigen, brauchbaren Voraussagen über die Exzessenthalpien in binären Metallschmel-

Literaturverzeichnis

1. F.E. Wittig, E. Müller, W. Schilling, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62 529 (1958)
2. I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, The molecular theory of solutions, Amsterdam 1957
3. M. Shimoji, J. Phys. Soc. of Japan 14 1525 (1959)
4. F. Weibke, O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, Berlin, Springer-Verlag, 1943
5. J. S. Rewlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth's Scientific Publications, London 1959
6. F.E. Wittig, F. Huber, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 1181 (1956)
7. O. J. Kleppa, J. physic. Chem. 59 175 (1955)
8. E. Gehring, Dissertation, Universität München, 1960
9. F.E. Wittig, E. Müller, Z. Metallkunde 51 226 (1960)
10. C. Wagner, Thermodynamic of alloys, Cambridge, 1952
11. F.E. Wittig, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 327 (1959)
12. F. Huber, Diplomarbeit, Universität München, 1956
13. F. Huber, Dissertation, Universität München, 1957
14. W. Schilling, Diplomarbeit, Universität München, 1957
15. W. Schilling, Dissertation, Universität München, 1957
16. E. Müller, Diplomarbeit, Universität München, 1957
17. E. Müller, Dissertation, Universität München, 1958
18. F.E. Wittig, F. Huber, Z. physik. Chem. NF 18 330 (1958)
19. F.E. Wittig, E. Müller, Z. physik. Chem. NF 21 47 (1959)
20. P. Scheidt, Diplomarbeit, Universität München, 1960
21. R. Hultgren, Selected Values, Minerals Res. Lab., Berkeley, Cal.
22. E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford, 1952
23. H. K. Hardy, Acta metallurgica, 1 202 (1953)
24. J. H. Hildebrand, Trans. Amer. electrochem. Soc. 22 319 (1912)
25. J. S. Pedder, S. Barratt, J. chem. Soc. London, 1933, S. 537
26. E. Scheil, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49 246 (1943)
27. Crenshaw, J. physik. Chem. 34 836 (1956)
28. J. H. Hildebrand, A. H. Forster, C. W. Beebe, J. Amer. Chem. Soc. 42 545 (1920)
29. O. Kubaschewski, J. A. Catterall, Thermochemical Data of Alloys, London, 1956
30. W. Meyer-Jungnik, Z. physik. Chem. 13 184 (1957)
31. O. J. Kleppa, J. chem. Phys. 61 1120 (1957)
32. M. Kawakami, Z. anorg. allgem. Chem. 167 345 (1927)
33. J. H. Hildebrand, E. D. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 37 2452 (1915)
34. T. W. Richards, J. H. Wilson, Z. physik. Chem. 72 129 (1910)

35. T.W.Richards, F.Daniels, J.Amer.chem.Soc. 41 1732 (1919)
36. T.W.Richards, C.P.Smyth, J.Amer.chem.Soc. 45 1455 (1923)
37. A.Ölander, Z.physik.Chem.Abt. A 171 425 (1935)
38. W.Biltz, F.Meyer, C.Messerknecht, Z.anorg.allg.Chem. 176 23 (1928)
39. O.Kubaschewski, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem. 47 475 (1941)
40. E.D.Eastman, J.H.Hildebrand, J.Amer.chem.Soc. 36 2020 (1914)
41. G.-M.Schwab, A.Hell, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.physik.Chem. 61 6 (1957)
42. H.Hartmann, K.Schölzel, Z.physik.Chem.N.F. 9 106 (1956).

Lebenslauf

Am 9. Juli 1934 wurde ich, Peter Scheidt, in Freiburg im Breisgau geboren als Sohn des Universitätsprofessors Dr. Curt Scheidt und dessen Ehefrau Erna, geb. Stölzle.

Von 1940-1944 besuchte ich die Grundschule in Kempten im Allgäu. 1945 trat ich in das Humanistische Gymnasium Kempten ein und legte dort 1952 die Reifeprüfung ab. Im Oktober 1952 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Frankfurt am Main. 1953 wechselte ich nach München über und legte hier 1956 die Diplom-Vorprüfung für Physiker ab.

Im September 1957 erhielt ich von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab am physikalisch-chemischen Institut der Universität München Thema und Arbeitsplatz für eine Diplomarbeit und anschliessend für die Promotion. Beide Arbeiten führte ich unter Anleitung von Herrn Dr. F.E. Wittig aus.

